

Phys. sp.
578
rd

Phys. sp.
578
rd

Phys. sp.
578
rd

Postament (V.): Organus. Soligkeit
n. Schiffskirche d. S. Prot. Pfarre.
Humb.

Phys. sp.
578 rd

Rothmund



Die
gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten
und
der kritische Lösungspunkt.

Habilitationsschrift

zur

Erlangung der *venia legendi*
der hohen philosophischen Fakultät Sektion II
der kgl. Ludwigs-Maximilians-Universität

vorgelegt von

Victor Rothmund

aus München.

Mit 17 Figuren im Text.

Leipzig
Wilhelm Engelmann
1898.

Separat-Abdruck aus:

„Zeitschrift für physikal. Chemie“. XXVI. Bd. 3. Heft.



Inhalt.

	Seite
I. Einleitung	5
II. Frühere Untersuchungen	8
III. Versuche	13
IV. Die Form der Löslichkeitskurve	35
V. Theoretische Betrachtungen	38
VI. Anwendung der Analogie mit den kritischen Erscheinungen	44
VII. Beziehungen zwischen der Löslichkeit im festen und im flüssigen Zustand	55
VIII. Beziehungen zwischen Löslichkeit und chemischer Natur	60
IX. Zusammenfassung	63

Inhalt

I. Einleitung	1
II. Die Aufgaben der Ethik	1
III. Die Grundlagen der Ethik	1
IV. Die Formen der Lebensethik	1
V. Die Methoden der Ethik	1
VI. Die Aufgaben der Ethik in der Gegenwart	1
VII. Die Beziehungen der Ethik zu anderen Wissenschaften	1
VIII. Die Bedeutung der Ethik für das Leben	1
IX. Die Aufgaben der Ethik in der Zukunft	1
X. Zusammenfassung	1

I. Einleitung.

Werden zwei Flüssigkeiten mit einander in Berührung gebracht, so kann je nach der Natur derselben eine homogene Lösung entstehen, oder es können sich zwei durch eine scharfe Grenzfläche getrennte Schichten von verschiedener Zusammensetzung bilden. Nach diesem Verhalten hat man unterschieden zwischen vollkommen mischbaren und teilweise löslichen Flüssigkeiten.

Dass zwischen diesen beiden Fällen kein prinzipieller Unterschied besteht, und dass es nur von der Temperatur abhängt, ob ein Flüssigkeitspaar in die eine oder in die andere Klasse einzureihen ist, hat bereits M. L. Frankenheim vermutet. In seiner Lehre von der Kohäsion¹⁾ spricht er sich folgendermassen darüber aus: „Eupion²⁾ und Kreosot teilen sich bei 0° in zwei Schichten. Bei 22° vermischen sie sich in jedem Verhältnisse. Vermutlich giebt es bei jeder physischen Auflösung eine Temperatur, bei welcher die partielle Mischung in eine totale übergeht. Man hat sie aber bis jetzt noch nirgends beobachtet, wie es überhaupt über diese Art von Auflösungen nur wenige und zerstreute Beobachtungen giebt, obgleich sie ganz gewöhnlich sind“ Diese Vermutung Frankenheims hat sich vollkommen bestätigt. Es ist in der That eine grössere Zahl von Flüssigkeitspaaren gefunden worden, bei denen von einer bestimmten Temperatur an die teilweise

¹⁾ Breslau 1835, S. 199.

²⁾ Als Eupion bezeichnete Reichenbach ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen aus dem Holzteer oder dem Tieröl.

Löslichkeit in vollkommene Mischbarkeit übergeht; und es kann wohl kaum bezweifelt werden, dass dieses Verhalten allgemein ist.

Die erwähnte Erscheinung bietet ein besonderes Interesse wegen der Analogie mit dem kritischen Zustand. Auf diese hat, so viel mir bekannt ist, zuerst O. Lehmann¹⁾ hingewiesen, eingehender ist dieselbe dann auf Grund der neueren Lösungstheorie von Orme Masson²⁾ dargelegt worden. Das Gleichgewicht zwischen den Schichten von zwei teilweise in einander löslichen Flüssigkeiten, z. B. Phenol und Wasser, lässt sich mit dem Gleichgewicht zwischen einer Flüssigkeit und ihrem gesättigten Dampf vergleichen³⁾. Wird die Temperatur erhöht, so nehmen bei dem Beispiel Wasser und Phenol, wie auch in den meisten anderen Fällen, die beiden Löslichkeiten zu; die Schicht, welche das Phenol in grösserer Menge enthält, wird mit steigender Temperatur reicher an Wasser, die andere dagegen an Phenol, die Schichten werden einander also ihrer Zusammensetzung nach immer ähnlicher, ebenso wie die Dichte des gesättigten Dampfes der Dichte der damit in Berührung stehenden Flüssigkeit immer näher kommt, je höher die Temperatur steigt. Wenn die Löslichkeit immer weiter zunimmt, so werden bei einer bestimmten Temperatur beide Schichten identisch; dieser Punkt entspricht dem kritischen Punkt, von dem an ein Unterschied zwischen Flüssigkeit und Dampf nicht mehr vorhanden ist.

Auch die Änderung der physikalischen Eigenschaften der beiden flüssigen Phasen mit der Annäherung an die Temperatur vollkommener Mischbarkeit geschieht genau in der gleichen Weise, wie bei Flüssigkeit und Dampf, wenn dieselben bis zur kritischen Temperatur erhitzt werden. So sieht man die Unterschiede in der Lichtbrechung beider Schichten immer kleiner werden. Besonders charakteristisch und interessant ist aber das Verhalten der Grenzfläche zwischen den zwei Phasen. Der Meniskus, mag er konvex oder konkav sein, wird um so flacher, je näher man der Temperatur vollständiger Mischbarkeit kommt; schliesslich ist er vollkommen horizontal, und dann sieht man ihn verschwinden und verschwinden. Aber auch bei noch höheren Temperaturen kann man an der Unregelmässigkeit der Lichtbrechung die Stelle erkennen, an der sich der Meniskus befunden hatte, wenn das Ganze ruhig stehen bleibt. Schüttelt man dagegen um, so wird die Flüssigkeit vollkommen homogen. Beim Abkühlen zeigt dann eine deutliche Trübung das Wiederentstehen der zweiten Phase an. Es sind dies ge-

¹⁾ Molekularphysik, Bd. II, 208. Leipzig 1888.

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 7, 500 (1891).

³⁾ Nernst, Zeitschr. f. physik. Chemie 4, 150 (1889).

nau die gleichen Erscheinungen wie bei einer verdampfenden Flüssigkeit, wenn dieselbe mit ihrem Dampf in einem geschlossenen Gefäss über den kritischen Punkt erwärmt wird.

Von W. Gibbs¹⁾ und W. Ostwald²⁾ ist der Begriff des kritischen Punktes in sehr zweckmässiger Weise erweitert worden: sie nennen nämlich ganz allgemein den Punkt einen kritischen, in dem der Unterschied zwischen koexistierenden Phasen verschwindet. Der Punkt, in dem zwei flüssige Schichten identisch werden, fällt natürlich unter diese Definition, und es ist demnach ohne weiteres klar, dass man, wie es von Orme Masson geschehen ist, die Temperatur der vollkommenen Mischbarkeit als kritische Lösungstemperatur und die entsprechende Konzentration als kritische Konzentration bezeichnen kann.

Eine eingehendere Verfolgung der Beziehungen des Lösungsvorgangs zu den kritischen Erscheinungen scheint für die weitere Entwicklung der Theorie der Lösungen von Wichtigkeit werden zu können. Unsere Anschauungen über die verdünnten Lösungen haben sich ausserordentlich erweitert und vertieft, seitdem durch van't Hoff die Analogie derselben mit den Gasen erkannt und dieser Gedanke weiter verfolgt worden ist. Wenn man versucht, für das Verhalten konzentrierter Lösungen theoretische Anhaltspunkte zu gewinnen, so wird es auch hier am zweckmässigsten sein, sich von der Analogie mit den Gasen leiten zu lassen. So einfache und durchsichtige Verhältnisse wie bei verdünnten Lösungen kann man freilich nicht erwarten, weil die Gesetze stärker komprimierter Gase nicht so einfach sind, wie diejenigen verdünnter Gase. Versuche in dieser Richtung sind von Bredig³⁾, Noyes⁴⁾, Ewan⁵⁾ und Abegg⁶⁾ gemacht worden, welche für Lösungen eine der Gleichung von van der Waals nachgebildete Gleichung aufstellten. Aussichtsvoller erscheint es vielleicht, das Problem von einer anderen Seite in Angriff zu nehmen und das Analogon der kritischen Erscheinungen, die kritischen Lösungserscheinungen näher zu studieren. Wie weit geht hier die Analogie? Welche von den Gesetzen, die für den kritischen Zustand Geltung haben, finden sich bei den kritischen Lösungserscheinungen wieder?

Es ist klar, dass zur Beantwortung dieser Fragen nur Lösungen

¹⁾ Thermodynamische Studien 154. Leipzig 1892.

²⁾ Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II², 341.

³⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 4, 444 (1889).

⁴⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 5, 53 (1890).

⁵⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 14, 419 (1894).

⁶⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 15, 254 (1894).

von Flüssigkeiten in Betracht kommen können; denn nur bei diesen ist es möglich, dass die beiden Phasen identisch werden. Überhaupt scheint es nicht unwahrscheinlich, dass in mancher Hinsicht die Auflösung zweier Flüssigkeiten in einander ein einfacherer Vorgang ist, als die Auflösung eines festen Körpers.

Trotzdem also das Studium der Löslichkeit von Flüssigkeiten, ihrer Abhängigkeit von der Temperatur und der kritischen Lösungserscheinungen ein hervorragendes Interesse beansprucht, ist die Zahl der bisher ausgeführten Messungen dieser Grössen gering und ganz unverhältnissmässig kleiner als für die Lösungen fester Körper. Der Hauptgrund dafür dürfte in der Schwierigkeit liegen, für die Untersuchung geeignete Substanzen zu finden.

II. Frühere Untersuchungen.

Die erste systematische Bearbeitung der Löslichkeit von Flüssigkeiten rührt, so viel mir bekannt ist, von D. Abaschew¹⁾ her. Die von ihm untersuchten Flüssigkeiten waren Wasser, Alkohol, Essigsäure, Äther, Essigester, Terpentinöl, Bittermandelöl, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, deren gegenseitige Löslichkeit in allen Kombinationen er prüfte und, wenn er eine teilweise Löslichkeit fand, bestimmte. Seine Methode war folgende: Er brachte in einer geteilten Bürette eine grössere Menge der einen Flüssigkeit und eine kleinere Menge, gewöhnlich den zehnten Teil, der zweiten zusammen und las ab, um wie viel sich das Volumen der letzteren beim Schütteln verminderte. Der Betrag dieser Verminderung wurde als von der ersten Flüssigkeit gelöst angenommen. Man sieht sofort, dass die Methode an einem prinzipiellen Fehler leidet, indem ihr die Voraussetzung zu Grunde liegt, dass das Volumen der zweiten Flüssigkeit sich in Berührung mit der ersten nicht ändert. Sie ist also nur richtig, wenn die erste Flüssigkeit sich in der zweiten nicht merklich löst, oder wenn durch die gelöste Flüssigkeit das Volumen nicht geändert wird. Abaschew ist sich über diesen Punkt klar und bemüht sich, für den hierdurch entstandenen Fehler eine Korrektur anzubringen, die indes auch ziemlich unsicher ist. Ausserdem sind die gewonnenen Resultate unzuverlässig wegen der Unreinheit der verwendeten Substanzen, insbesondere wegen ihres Wassergehaltes. Bei der Essigsäure erwähnt Abaschew dies selbst, beim Alkohol lässt es sich aus den Resultaten ersehen. Denn nach der

¹⁾ Recherches sur la dissolubilité mutuelle des liquides. — Bulletin de la société impériale des naturalistes de Moscou **30**, 271. Moskau 1857.

von ihm mitgeteilten Tabelle gehören Alkohol und Schwefelkohlenstoff zu den teilweise mischbaren Flüssigkeiten, während doch bekannt ist, dass die Mischbarkeit vollkommen ist, wenn der Alkohol kein Wasser enthält.

Aus diesen Gründen haben die von Abaschew gewonnenen Resultate heute nur mehr historisches Interesse. Trotzdem ist die Untersuchung von Bedeutung nicht nur als die erste auf dem Gebiet, sondern auch wegen der Klarheit in theoretischer Beziehung. Der Verfasser kommt, wie vorher Frankenheim, zu dem Schluss, den er mit grosser Bestimmtheit ausspricht, dass die unlöslichen, die teilweise löslichen und vollkommen mischbaren Flüssigkeiten keine prinzipiell verschiedenen Kategorien, sondern Abstufungen derselben Erscheinung darstellen, dass also Flüssigkeiten, die bei einer Temperatur nur teilweise löslich sind, bei irgend einer höheren Temperatur vollkommen mischbar werden. Diesen Schluss zog Abaschew aus der Beobachtung, dass die Zusammensetzung der beiden mit einander im Gleichgewicht stehenden Flüssigkeitsschichten mit steigender Temperatur immer ähnlicher wird. Ein Beispiel einer solchen Mischungstemperatur hat er nicht entdeckt, doch sprach er die Hoffnung aus, im weiteren Verlauf seiner Untersuchung ein solches zu finden. Eine Fortsetzung der Arbeit ist nicht erschienen.

Die umfangreichsten Untersuchungen über die Löslichkeit von Flüssigkeiten und ihre Abhängigkeit von der Temperatur rühren von Wladimir Alexejew her. Er hat zuerst in einer grossen Anzahl von kleineren Publikationen seine Beobachtungen und Theorien mitgeteilt¹⁾ und dann die Resultate seiner zehnjährigen Arbeit in einer grösseren Abhandlung zusammengefasst²⁾. Dieselbe bildet weitaus die wichtigste Quelle für unsere Kenntnisse auf dem betreffenden Gebiet. Von grosser Bedeutung für alle folgenden Untersuchungen ist die Angabe einer einfachen und zweckmässigen Methode zur Bestimmung der Löslichkeit. Das Hauptergebnis der Arbeit, auf deren Resultate im einzelnen ich noch wiederholt zurückkommen werde, war die Feststellung einer kritischen Lösungstemperatur bei 14 Flüssigkeitspaaren. Alexejew gelang die Entdeckung eines solchen Punktes bei den Lösungen von Phenol,

¹⁾ Journal der russ. physik.-chem. Gesellsch. in den Jahrgängen 1876—1885. — Die Originalmitteilungen sind in russischer Sprache abgefasst, Referate finden sich in den Ber. d. d. chem. Ges. 8, 275; 9, 442. 1810; 10, 410. 708; 12, 2172; 15, 352. 2369; 16, 2273. 2275; 17, 38. 193; 18, 398. 599; 600. — Journ. f. prakt. Chemie 25, 518 (1882).

²⁾ Wied. Ann. 28, 305 (1886).

Anilin, Kresol, Anilinphenolat, Benzoësäure, Salicylsäure, m-Nitrobenzoësäure, Isobutylalkohol und sekundärem Butylalkohol in Wasser und von Schwefel in Chlorbenzol, Senföl, Anilin, Benzol und Toluol. Nach seiner Ansicht bilden Äther und Brom mit Wasser die einzigen Fälle, in denen eine derartige Temperatur nicht existiert. Eine weitere sehr interessante Erscheinung, die Alexejew zuerst beobachtete, ist das Auftreten eines Minimums der Löslichkeit. Die gesättigten Lösungen von sekundärem Butyl-, Isobutyl-, Amylalkohol und Essigester in Wasser trüben sich beim Erwärmen, die Löslichkeit nimmt also mit der Temperatur ab, aber nur bis zu einem Minimum, von dem an sie wieder steigt. Weitere Beobachtungen betreffen die Beziehungen der Löslichkeit im festen und im flüssigen Zustand zu einander und das Auftreten von Wärmetönungen beim Vermischen von Flüssigkeiten. Aus seinen Versuchen leitet Alexejew eine empirische Formel für den Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Temperatur ab und kommt dabei auf die Vermutung, dass die Kurven, welche den Zusammenhang dieser Grössen darstellen, einen geraden Durchmesser haben, ferner zeigt er, dass bei der Temperatur, zu welcher ein Minimum der Löslichkeit gehört, die Lösungswärme ihr Zeichen wechselt. Theoretisch sucht er diesen Satz nicht aus thermodynamischen Betrachtungen, sondern aus unbestimmten Vorstellungen über Bildung und Zerfall von Hydraten abzuleiten.

Derartige Annahmen spielen überhaupt eine grosse Rolle bei seinen theoretischen Erörterungen und führen ihn zu vielen zweifelhaften oder ganz unhaltbaren Schlüssen. Jede Abnahme der Löslichkeit mit der Temperatur soll auf dem Zerfall eines nicht näher bekannten Hydrates beruhen. Die Lösungen werden eingeteilt in solche, bei denen eine chemische Verbindung, eine Hydratbildung, eintritt, und solche, bei denen dies nicht der Fall ist; ein verlässiges Kriterium, diese beiden Klassen von Lösungen zu unterscheiden, giebt es aber nicht. Ebenso anfechtbar sind Alexejews Ansichten über den Einfluss des Aggregatzustandes auf die Löslichkeit, über Übersättigung, über „isomere Lösungen“ und deren „Übergangspunkte“ und „Zersetzungstemperaturen“. Die Arbeiten Alexejews wurden eben zu einer Zeit geschrieben, als über Löslichkeit und speziell über Übersättigung grosse Unklarheit herrschte. Die früher allgemein verbreiteten Anschauungen über diese Punkte hat er reproduziert und zur Deutung seiner Resultate zu verwerthen gesucht.

Nach der Arbeit von Alexejew ist keine ausgedehntere systematische Untersuchung der gegenseitigen Löslichkeit von Flüssigkeiten mehr vorgenommen, aber doch sind noch verschiedene wichtige Beobachtungen auf dem betreffenden Gebiete gemacht worden.

F. Guthrie¹⁾ hat gelegentlich seiner Arbeiten über die Kryohydrate noch vor dem Erscheinen der zusammenfassenden Arbeit von Alexejew die Löslichkeit des Triäthylamins und des Diäthylamins in Wasser studiert und dabei eine ungemein merkwürdige Erscheinung entdeckt, nämlich einen Punkt vollkommener Mischbarkeit, der mit sinkender Temperatur erreicht wird, also eine Temperatur, unterhalb deren eine Trennung der Lösung in zwei Schichten nicht mehr möglich ist. Es zeigte sich bei Triäthylamin und Wasser, dass unterhalb 18° vollkommene Mischbarkeit besteht, dass dagegen schon bei 50° eine fast vollständige Trennung beider Flüssigkeiten eintritt, indem die eine Schicht aus fast reinem Wasser, die andere aus fast reinem Amin besteht. Die Kurve für die Löslichkeit des Triäthylamins, die Guthrie angiebt, steht jedoch mit diesen Angaben in Widerspruch und kann, wie ich weiter unten zeigen werde, unmöglich richtig sein. Ähnliche Verhältnisse fand er bei Diäthylamin und Wasser, nur dass hier die Temperatur, von welcher an eine Trennung in zwei Schichten eintritt, viel höher liegt. Ferner hat Guthrie²⁾ gefunden, dass Äthylalkohol und Schwefelkohlenstoff unterhalb — 14.4° nicht mehr vollkommen mischbar sind, und für ein kleines Temperaturintervall die gegenseitige Löslichkeit dieser Stoffe bestimmt.

Endlich sind noch zwei vor kurzem publizierte Löslichkeitsbestimmungen zu erwähnen, die als Vorarbeiten für das Studium komplizierterer Gleichgewichte ausgeführt wurden. Schreinemakers³⁾ hat die Löslichkeit des Bernsteinsäurenitrils in Wasser gemessen und eine kritische Lösungstemperatur bei 55° gefunden, Klobbie⁴⁾ die Löslichkeit des Äthers in Wasser über ein grösseres Temperaturintervall studiert, ohne indes zu einem kritischen Punkt zu gelangen.

Auch bei geschmolzenen Metallen können zwei flüssige Phasen mit einander im Gleichgewicht stehen, und auch hier existiert eine kritische Lösungstemperatur, wie schon Frankenheim⁵⁾ erkannte, und Alexejew⁶⁾ für die Metallpaare Zink-Blei und Silber-Wismut nachwies. Genauer studiert wurde diese Erscheinung durch W. Spring und S. Romanow⁷⁾, welche bei dem Metallpaar Zink-Wismut die kritischen Lösungstempe-

¹⁾ Phil. Mag. (5) 18, 29—35 und 499—501 (1884).

²⁾ loc. cit. 503.

³⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 23, 417 (1897).

⁴⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 24, 618 (1897).

⁵⁾ Kohäsion: Seite 199.

⁶⁾ Journal der russ. physik.-chem. Ges. (1885), 282. — Referat in Ber. d. d. chem. Ges. 18, 600.

⁷⁾ Zeitschr. f. anorg. Chemie 13, 29 (1897).

ratur zwischen 800° und 900° auffanden. Die Bestimmung der gegenseitigen Löslichkeiten bei verschiedenen Temperaturen lieferte eine Kurve, welche vollkommen den von Alexejew in anderen Fällen z. B. bei Anilin und Wasser beobachteten Kurven glich.

Ausser den angeführten, nicht sehr zahlreichen systematischen Untersuchungen des Gegenstandes finden sich in der Litteratur noch Mitteilungen über Messungen, die sich über ein kleineres Temperaturintervall erstrecken, z. B. für die Löslichkeit von Chloroform und Schwefelkohlenstoff in Wasser von Chancel und Parmentier¹⁾, oder Angaben über die Löslichkeit nur für eine bestimmte Temperatur oder endlich rein qualitative Angaben wie die, dass Chinolin bei höherer Temperatur in Wasser schwerer löslich ist als bei niedrigerer; da sich jedoch aus derartigen unvollständigen Angaben kein Bild für die Löslichkeitskurve des betreffenden Flüssigkeitspaares ergibt, kann von einer eingehenderen Besprechung derselben abgesehen werden.

Während nur wenige Flüssigkeitspaare zu finden sind, deren kritische Lösungspunkte bei bequem zugänglichen Temperaturen liegen, gelingt es leicht, diesen Punkt auf ein beliebiges Temperaturgebiet zu verlegen, wenn man mit drei, statt mit zwei Substanzen arbeitet; denn durch Variation der Menge der zugesetzten dritten Flüssigkeit lässt sich die kritische Temperatur nach Willkür verschieben. Dadurch wird aber die ganze Erscheinung komplizierter, und deswegen haben die Arbeiten von Duclaux²⁾, Traube und Neuberg³⁾, Pfeiffer⁴⁾, Bancroft⁵⁾, Crismer⁶⁾, Linebarger⁷⁾, die sich mit derartigen ternären Gemischen und ihren Mischungstemperaturen beschäftigten, keine direkte Bedeutung für die allgemeine Auffassung des Lösungsvorganges, wenn sie auch manche interessante Einzelheiten zu Tage gefördert haben. Ich glaube, dass man zuerst den einfacheren Fall, die Löslichkeitsverhältnisse von nur zwei Flüssigkeiten, genau kennen muss und dann erst hoffen kann, die verwickelteren Gleichgewichte besser zu überblicken und allgemeinere Gesichtspunkte für das Verständnis derselben zu erlangen.

¹⁾ Compt. rend. **99**, 892 (1884); **100**, 773 (1885).

²⁾ Ann. de chim. et phys. (5) **7**, 264 (1876).

³⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 509 (1887).

⁴⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 444 (1892).

⁵⁾ Proc. Amer. Acad. of arts and sciences **30**, 324 (1894). — Journ. of phys. Chem. **1**, 34 (1896).

⁶⁾ Bulletins de l'Academie royale de Belgique. 65. Jahrg. III **30**, 97 (1895).

⁷⁾ Americ. chem. Journ. **14**, 380 (1892).

III. Versuche.

Mein Ziel war, eine Anzahl von Flüssigkeitspaaren zu finden, bei denen sich die kritische Lösungstemperatur erreichen liess, und die Löslichkeiten über ein grösseres Temperaturintervall zu bestimmen.

Bei der Auswahl der Stoffe musste ich vor allem solche suchen, bei denen vollkommene Mischbarkeit bei irgend einer Temperatur entweder bekannt oder wegen ihrer grossen Löslichkeit oder nach Analogie mit anderen Substanzen zu erwarten war. Da die Litteraturangaben über Löslichkeit sehr unvollständig und nicht selten ganz unrichtig sind, musste ich eine grosse Anzahl von Vorversuchen anstellen, und nicht wenige von den Stoffen, die ich nach den vorliegenden Angaben für geeignet hielt, konnte ich entweder wegen vollkommener Mischbarkeit oder wegen zu geringer Löslichkeit nicht verwenden. Unter allen Umständen mussten Flüssigkeiten ausgeschlossen werden, bei denen Zersetzungen eintreten, wie bei den Estern und Wasser. Ferner waren natürlich praktische Gründe für die Auswahl massgebend, nämlich bequeme Zugänglichkeit und Reinheit der Präparate, beziehungsweise die Möglichkeit, sie leicht zu reinigen.

Die Zahl der Substanzen, die nach diesen Gesichtspunkten für die Untersuchung übrig bleiben, ist nicht mehr gross. Ich habe mich dann noch bemüht, darunter möglichst verschieden konstituierte Stoffe zu wählen, und auch nach einigen Beispielen gesucht, in denen Wasser nicht den einen Bestandteil bildete, um ein möglichst allgemeines Bild der Lösungsvorgänge zu erhalten. Dies Bestreben bringt es mit sich, dass die erhaltenen Ergebnisse für die Frage nach dem Einfluss der Konstitution auf die Löslichkeit wenig Ausbeute liefern. So interessant das Aufsuchen derartiger Beziehungen ist, so habe ich doch geglaubt, dass die Aufgabe, die Löslichkeitsverhältnisse von Flüssigkeiten in möglichster Allgemeinheit kennen zu lernen, an Wichtigkeit das andere Problem überragt, und dass erst, wenn über den ersteren Punkt mehr Erfahrungen vorliegen, die Untersuchung des Einflusses der Konstitution mit mehr Aussicht auf Erfolg in Angriff genommen werden kann.

Methoden.

Alexejew¹⁾ hat zwei Methoden zur Untersuchung der Löslichkeit von Flüssigkeiten angegeben, eine analytische: man bestimmt bei verschiedenen Temperaturen die Zusammensetzung der beiden Schichten,

¹⁾ Wied. Ann. 28, 306 (1886).

und eine synthetische: man bringt bekannte Mengen beider Stoffe zusammen, stellt durch Erwärmen, bez. Abkühlen eine homogene Lösung her und sucht dann die Temperatur, bei welcher eine beginnende Trübung das Auftreten der zweiten Schicht anzeigt. Dass diese beiden Methoden zu identischen Resultaten führen müssen, ist leicht einzusehen. Denkt man sich bei irgend einer Temperatur die eine der beiden mit einander im Gleichgewicht stehenden Schichten, etwa die untere, weggenommen, so wird die obere Schicht bei einer sehr kleinen Temperaturerniedrigung trüb werden, wenn die Löslichkeit mit der Temperatur zunimmt. Die Gesamtkonzentration ist aber hier die gleiche wie die der oberen Schicht.

Die einzigen Bestimmungen, die ich nach der analytischen Methode ausführte, betrafen Lösungen von Phenol und Wasser. Die beiden Flüssigkeiten befanden sich in einem cylindrischen Glasgefäss, das durch einen doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen war. Derselbe enthielt ein gebogenes Glasrohr, das bis an den Boden des Gefässes reichte und auf der anderen Seite zu einem Wägegläschen führte; durch die andere Öffnung ging ein offenes Glasrohr. Der ganze Apparat stand in einem Thermostaten. Durch etwa halbstündiges Durchleiten von Luft wurden die beiden Flüssigkeiten gut durcheinander gerührt, dann bis zur vollständigen Trennung beider Schichten stehen gelassen und nun durch Einblasen von Luft ein Teil der unteren Schicht in das Wägegläschen übergeführt. Die herausgenommene Flüssigkeit wurde dann gewogen und ihr Gehalt an Phenol durch Titration bestimmt. Ähnlich verfuhr ich für die obere Schicht. Ich erhielt so bei 34.2° in drei Versuchen folgende Zahlen für den Phenolgehalt:

in der oberen Schicht:	9.27	9.28	9.71
in der unteren Schicht:	68.73	68.80	68.77

und in zwei Versuchen bei 25° :

in der oberen Schicht:	8.54	8.42
in der unteren Schicht:	72.85	71.44

Wie man sieht, stimmen die aus verschiedenen Versuchen erhaltenen Werte nicht gut mit einander überein. Ich vermute, dass dies darin seinen Grund hat, dass trotz des langen Stehens die Trennung der beiden Schichten nicht vollständig war, und dass noch kleine Bläschen der zweiten Lösung in der ersten herumschwammen und mit übergeführt wurden. Vielleicht liesse sich in anderen Fällen, in denen der Unterschied der spezifischen Volumina beider Phasen grösser ist, leichter eine vollständige Trennung erzielen, doch habe ich mich mit der Methode nicht eingehender befasst, denn in anderen Fällen lässt sich die

analytische Bestimmung der Konzentration nicht wie beim Phenol durch eine einfache Titration, sondern nur auf einem komplizierteren und ungenaueren Wege ausführen.

Alexejew sagt, dass die synthetische Methode wegen ihrer grösseren Genauigkeit und allgemeineren Anwendbarkeit den Vorzug vor der analytischen verdient. Nach meinen Erfahrungen stimme ich diesem Urteil unbedingt zu. Die analytische Methode ist nicht mehr brauchbar, wenn die Temperatur über dem Siedepunkt der betreffenden Lösungen liegt; für die Verwendbarkeit der synthetischen Methode dagegen bildet erst die Temperatur, bei welcher das Glas angegriffen wird, eine Grenze. Ein weiterer Vorteil der analytischen Methode liegt darin, dass sie mit kleinen Substanzmengen zu arbeiten gestattet.

Aus diesen Gründen habe ich alle Bestimmungen nach der synthetischen Methode ausgeführt. Die Brauchbarkeit derselben ist aber noch an eine Bedingung geknüpft, nämlich dass keine merkliche Übersättigung eintritt. Es ist durchaus nicht notwendig, dass die flüssige Phase sich wirklich abscheidet, wenn sie sich abscheiden kann. Dass die Übersättigung bei der kritischen Temperatur verschwindet und um so kleiner wird, je näher man derselben kommt, ist von Ostwald¹⁾ gezeigt worden. Es fragt sich aber, ob auch bei anderen Temperaturen der Betrag derselben vernachlässigt werden kann, was sich nur durch den Versuch entscheiden lässt. Wollte man etwa bei Salzen Löslichkeitsversuche in der Weise ausführen, dass man die Temperatur bestimmt, bei welcher sich aus einer Lösung von gegebener Konzentration der erste Krystall abscheidet, so würde man im allgemeinen vollkommen unrichtige Werte erhalten. Bei Flüssigkeiten scheinen jedoch die Verhältnisse anders zu liegen. Ein sicheres Kriterium dafür, ob die Lösung übersättigt war oder nicht, liefert die Beobachtung der Temperatur, bei der die trübe Lösung wieder klar wird. Fällt dieselbe mit der Temperatur der beginnenden Trübung zusammen, so kann man sicher sein, dass keine Übersättigung vorhanden war. Ich habe in allen Fällen gefunden, dass beide Temperaturen sehr nahe bei einander lagen. Wenn die Beobachtungsverhältnisse sehr günstig waren, betrug die Differenz nicht über 0.2° ; in anderen Fällen war sie grösser, manchmal sogar grösser als 1° , doch waren das immer auch die Fälle, in denen die Beobachtung ungenau war, weil die Brechungsindices beider Flüssigkeiten nicht stark differierten, und demnach das erste Auftreten der Trübung schwer zu erkennen war. Eine kleine

¹⁾ Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II², 349.

Differenz beider Temperaturen muss immer vorhanden sein; denn es wird eine gewisse Zeit dauern, ehe das Röhrchen mit der zu untersuchenden Flüssigkeit die Temperatur des Bades angenommen hat. In keinem Fall aber war bei meinen Versuchen die Differenz so gross, dass sie sich nicht auf diese Ursache zurückführen liesse; daraus schliesse ich also, dass nie eine Übersättigung von erheblichem Betrage eintrat. Ich habe es daher für das Rationellste gehalten, das Mittel zu nehmen aus der Temperatur der beginnenden Trübung und derjenigen des Klarwerdens. — Es liegt mir übrigens vollkommen fern, zu behaupten, dass bei Lösungen von Flüssigkeiten keine Übersättigungserscheinungen vorkommen können; es stünde dies im Widerspruch mit den Erfahrungen bei allen anderen ähnlichen Vorgängen. Ich glaube vielmehr, dass ähnlich wie bei der Kondensation eines Dampfes¹⁾, kleine in der Flüssigkeit schwimmende Staubteilchen als Kerne für die Abscheidung wirken.

Versuchsanordnung.

Die Ausführung der Versuche geschah in folgender Weise: Glasröhren von 6—11 mm äusserem Durchmesser und 1—2 mm Wandstärke wurden durch eine Lösung von Kaliumbichromat in Schwefelsäure, dann durch Salzsäure und endlich durch Auskochen mit Wasserdampf gereinigt, getrocknet und in Stücke von 6—8 cm Länge zerschnitten. Dieselben wurden an dem einen Ende zugeschmolzen, an dem anderen zu einer starkwandigen Kapillare ausgezogen. Das Einfüllen der Flüssigkeiten geschah durch einen kapillaren Trichter. Durch Wägung wurde die Menge der eingefüllten Flüssigkeiten bestimmt und hierauf die Kapillare abgeschmolzen. Ich achtete stets darauf, dass die eingeschlossene Luftmenge so klein wie möglich war; denn sonst kann durch Verdampfung des einen Bestandteiles eine nicht unbeträchtliche Änderung der Konzentration eintreten.

Zur Bestimmung der Temperatur, bei welcher die Abscheidung der zweiten Schicht beginnt, wurde das Röhrchen in einem Messinghalter in ein als Bad dienendes Becherglas von ungefähr vier Litern Inhalt gebracht, das je nach der zu bestimmenden Temperatur mit Wasser oder mit Paraffinöl gefüllt war. Das Röhrchen wurde dann, wenn die Löslichkeit mit der Temperatur zunahm, entweder im Bad oder über der freien Flamme so weit erhitzt, bis die Lösung vollständig homogen

¹⁾ Vgl. Aitken, Nature **23**, 195 u. 384 (1881). — R. v. Helmholtz, Wied. Ann. **27**, 520 (1886).

geworden war. Dabei muss gut umgeschüttelt und darauf geachtet werden, dass auch der in der Kapillare befindliche Teil mit der übrigen Lösung vereinigt wird, was man am besten dadurch erreicht, dass man durch Erhitzen der Kapillare die Flüssigkeit aus derselben verjagt. Dann wurde zuerst durch rasche Abkühlung annähernd die Temperatur bestimmt, bei der die erste Trübung eintrat, hierauf die ausgeschiedene Flüssigkeit durch Erhöhung der Temperatur wieder gelöst und nun, nachdem die gesuchte Temperatur ungefähr bekannt war, durch sehr langsames Abkühlen unter fortwährendem Umrühren die Temperatur der beginnenden Trübung aufgesucht, hierauf wieder langsam erwärmt und die Temperatur, bei der die Flüssigkeit eben klar wird, bestimmt. Dies wurde wiederholt, bis beide Temperaturen viermal abgelesen waren. In den Fällen, in denen die Löslichkeit mit der Temperatur abnimmt, wurde natürlich umgekehrt verfahren.

Die Ausführung der Bestimmungen geschah also im wesentlichen in der von Alexejew angegebenen Weise, doch sind die von mir erhaltenen Daten jedenfalls erheblich genauer, weil ich ein grosses Flüssigkeitsbad anwandte, und weil ich nicht, wie Alexejew, nur die Temperatur der beginnenden Trübung bestimmte, sondern auch diejenige des Klarwerdens, und aus beiden das Mittel nahm, und endlich, weil die von mir benutzten Thermometer in halbe Decigrade geteilt waren, während Alexejew nur halbe Grade ablesen konnte.

Um die Empfindlichkeit der Beobachtung möglichst zu steigern, habe ich die ersten Versuche in einem Dunkelzimmer angestellt und auf das zu beobachtende Röhrchen mittels einer Linse den Lichtkegel eines Auerschen Gasglühlichtes geworfen. Auch habe ich durch teilweises Verdunkeln und eine ähnliche Anordnung wie die, welche R. v. Helmholtz zur Beobachtung der Nebelbildung angiebt¹⁾, die Genauigkeit zu erhöhen gesucht. Indes hat es sich gezeigt, dass man mit bedeutend grösserer Bequemlichkeit ungefähr den gleichen Genauigkeitsgrad erreicht, wenn man das vom Tageslicht oder einer Gasflamme gut beleuchtete Röhrchen gegen einen schwarzen Hintergrund betrachtet. In einigen Fällen habe ich versucht, durch Zusatz einer kleinen Menge eines Farbstoffes, der sich nur in der einen Schicht löst, die Empfindlichkeit zu erhöhen, allein ohne merklichen Erfolg.

Die von mir verwendeten Thermometer waren Instrumente aus Normalglas von Dr. H. Geisslers Nachfolger. Das eine reichte von 0° bis 100°, das andere von 100° bis 200°. Beide waren in Zwanzigstel-

¹⁾ Wied. Ann. 27, 516 (1886).

grade eingeteilt und mit von der physikalisch-technischen Reichsanstalt geprüften Instrumenten verglichen. Nur für die höchsten und tiefsten Temperaturen, die sich doch nur mit geringerer Genauigkeit bestimmen liessen, habe ich andere, ebenfalls kontrollierte Thermometer verwendet.

Die Präparate waren ausser dem Collidin, das ich selbst darstellte, von Kahlbaum bezogen und wurden, wenn es nötig schien, noch geprüft oder gereinigt, unter allen Umständen aber getrocknet und fraktioniert.

Was die Genauigkeit der Messungen betrifft, so dürfte der Fehler der Temperaturbestimmung in den gut zu beobachtenden Fällen höchstens $\pm 0.2^\circ$ betragen; zuweilen ist die Genauigkeit grösser, manchmal auch wesentlich kleiner, namentlich bei den höchsten und tiefsten Temperaturen, weil sich hier die Temperatur des Bades nicht mehr so konstant erhalten lässt. Die Bestimmungen, die ich für Temperaturen unter -10° ausführte, haben nur approximativen Charakter. Die Beobachtung wird ungenau, wenn die Brechungsindices der Lösungen wenig voneinander abweichen. Auch kann es vorkommen, dass, wenn die spezifischen Volumina der beiden Schichten stark verschieden sind, die ausgeschiedenen Tröpfchen sich oben oder unten ansammeln, und dadurch die Homogenität gestört wird. Durch Umschütteln vor jeder Beobachtung kann man eine solche Störung verhindern oder abschwächen.

Ich muss hier noch eine sehr merkwürdige und rätselhafte Erscheinung erwähnen, die auch Guthrie¹⁾ bei der Untersuchung der Lösungen von Alkohol und Schwefelkohlenstoff aufgefallen ist. Bei der Mehrzahl der untersuchten Flüssigkeitspaare, und zwar am deutlichsten bei solchen, deren Untersuchung scharf und sicher ausführbar war, bei Phenol, Isobuttersäure, Triäthylamin und Wasser, sowie bei Methylalkohol und Schwefelkohlenstoff, zeigt sich nach dem Erhitzen über die kritische Lösungstemperatur eine deutliche bläuliche Opaleszenz der Flüssigkeit. Dieselbe nimmt bei weiterer Temperatursteigerung ab, lässt sich aber oft 10° und manchmal noch höher über der kritischen Temperatur mit Sicherheit wahrnehmen und verschwindet bei weiterem Erhitzen ganz allmählich, ohne dass es möglich ist, irgend einen bestimmten Punkt anzugeben, bei dem dies eintritt. Wenn die Lösung von einer Temperatur an, bei der sie nicht mehr opalisierte, langsam abgekühlt wurde, so beobachtete ich folgendes: Allmählich, ohne dass man irgend einen Anfangspunkt angeben könnte, zeigte sich ein leichter bläulicher Schleier über die Flüssigkeit gebreitet, der beim Abkühlen

¹⁾ Phil. Mag. (5) 18, 504 (1884).

immer dichter und deutlicher wurde. Doch verlor dabei die Lösung ihre Durchsichtigkeit nicht, es konnten z. B. durch das Röhrchen die Teilstriche des Thermometers mit vollständiger Schärfe gesehen werden. Bei weiterem Abkühlen trat dann, und zwar sehr präzis eine dicke milchige Trübung auf, und gleich darauf trennte sich die Lösung in zwei Schichten. Diese sonderbare Opaleszenz zeigte sich nur dann, wenn die Konzentration nicht weit von der kritischen entfernt war. Man könnte zunächst auf den Gedanken kommen, dass diese Opaleszenz durch Tröpfchen von minimaler Grösse hervorgerufen sei, und dass das erste Auftreten derselben als Punkt der beginnenden Abscheidung angesehen werden müsse und nicht der zweite Punkt, bei dem die milchige Trübung und die Trennung in zwei Schichten auftrat. Lehmann äussert sich in diesem Sinne¹⁾: „Vermutlich treten die Tröpfchen, welche später die Trübung bedingen, zunächst so ungemein fein auf, dass sie nur ähnlich wie sehr feiner Wasserdunst, Diffraktionserscheinungen erzeugen, ohne den Durchgang des Lichtes im allgemeinen zu stören.“ Abgesehen davon, dass man für den Anfang der Opaleszenz gar keinen bestimmten Punkt angeben kann, und dass, wenn man dies annähernd versuchen wollte, die so erhaltenen Punkte gar nicht zu der übrigen Kurve passen würden, halte ich die Annahme, dass die Opaleszenz von bereits ausgeschiedenen feinen Tropfen herrührt, auf Grund folgender Überlegung für sehr unwahrscheinlich: Wie Lord Kelvin²⁾ gezeigt hat, ist der Dampfdruck über einer Flüssigkeit von der Krümmung ihrer Oberfläche abhängig und wächst bei einer konvexen Oberfläche mit der Krümmung. Demnach müssen kleine Tropfen von grösseren aufgezehrt werden. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Lösungen. Auf einem Wege, der dem von Warburg³⁾ zum Beweise des Lord Kelvin'schen Satzes eingeschlagenen ähnlich ist, lässt sich zeigen, dass kleine Tröpfchen leichter löslich sind als grosse. Es muss also eine Flüssigkeit, wenn sich kleine Tröpfchen aus ihr abscheiden, in Bezug auf grosse Tropfen übersättigt sein, und deshalb eine einmal eingetretene Abscheidung rasch zunehmen. Dies ist aber nicht der Fall, sondern erst weit unterhalb der Temperatur, bei der die Opaleszenz bemerkbar wird, tritt plötzlich eine sehr deutliche Trübung und gleich darauf eine Trennung in zwei Schichten ein. Diese sprungweise Art des Auftretens der Trübung steht mit den Forderungen der Theorie im Einklang. Ich halte also diesen Punkt und nicht den der beginnenden Opaleszenz, der

¹⁾ Molekularphysik I, 614. Leipzig 1888.

²⁾ Proc. Roy. Soc. Edinb. 7, 63 (1870).

³⁾ Wied. Ann. 28, 394 (1886).

sich gar nicht genau feststellen lässt, für den Punkt, wo die Abscheidung beginnt, und habe daher nur den ersteren bestimmt. Einen Versuch irgend einer anderen Erklärung der merkwürdigen Erscheinung wage ich nicht vorzubringen. — Ganz ähnliche Beobachtungen, die ebenfalls noch sehr der Aufklärung bedürfen, sind übrigens auch beim Dampf einer Flüssigkeit in der Nähe ihrer kritischen Temperatur gemacht worden¹⁾.

Einfluss des Druckes.

Das von mir angewendete Verfahren liefert die Löslichkeit nicht bei konstantem Druck, sondern bei dem Dampfdruck der betreffenden Lösung. Es muss daher untersucht werden, ob die so erhaltenen Werte von denjenigen abweichen, die unter konstantem Druck erhalten worden wären.

Van der Waals²⁾ hat den Satz aufgestellt, dass alle Flüssigkeiten mit einander mischbar sind, wenn der Druck hoch genug steigt. Demnach könnte man geneigt sein, den Einfluss des Druckes für sehr gross zu halten. Dies ist er aber nicht. Eine Berechnung desselben ist auf Grund der Formeln von van der Waals nicht möglich.

Theoretische Betrachtungen, die auch die quantitative Seite der Erscheinung berücksichtigen, sind von F. Braun³⁾ und J. J. Thomson⁴⁾ mitgeteilt worden. Die Formel des ersteren giebt die Änderung der Löslichkeit durch Erhöhung des Druckes bei konstanter Temperatur an, diejenige Thomsons die Verschiebung der Gleichgewichtstemperatur bei konstanter Konzentration. Da wir letztere Grösse kennen lernen wollen, wenden wir J. J. Thomsons Formel an, die übrigens von der Formel Brauns nicht prinzipiell verschieden ist und sich auf dieselbe zurückführen lässt. Sie lautet:

$$\delta \Theta = p \frac{\Theta}{q} \cdot \frac{dV}{d\xi},$$

worin $\delta \Theta$ die Änderung der Gleichgewichtstemperatur durch den Druck p , Θ die absolute Temperatur, q die Lösungswärme, V das Gesamtvolumen und ξ die gelöste Menge bedeutet. Für Lösungen von Flüssigkeiten sind die zur Berechnung von $\delta \Theta$ notwendigen Daten nicht be-

¹⁾ Avenarius, Pogg. Ann. 151, 306 (1874). — Wesendonck, Zeitschr. f. physik. Chemie 15, 262 (1894).

²⁾ Kontinuität, deutsche Übersetzung von Roth. S. 146. Leipzig 1881.

³⁾ Wied. Ann. 30, 250 (1887).

⁴⁾ Applications of Dynamics to phys. and chem. S. 247. London 1888. Deutsche Übersetzung S. 291.

kannt. Eine Schätzung der Grössenordnung von $\delta\Theta$ wird dadurch möglich, dass wir die gleiche Grösse für feste Salze berechnen. Für Chlornatrium findet Thomson, dass die Sättigungstemperatur durch einen Druck von 100 Atmosphären um $4,4^{\circ}$ erhöht wird. Man kann wohl annehmen, dass bei Lösungen von Flüssigkeiten in Bezug auf Wärmetönung und Volumenänderungen keine prinzipiell verschiedenen Verhältnisse herrschen, und dass demnach hier $\delta\Theta$ ungefähr von der gleichen Grössenordnung sein wird. Bei der kritischen Lösungstemperatur wird die Lösungswärme 0, daraus darf man aber nicht etwa schliessen, dass dann $\delta\Theta$ unendlich wird. Die beiden Schichten werden hier identisch, folglich kann ihre Vermischung mit keiner Änderung des Gesamtvolumens verbunden sein, d. h. $\frac{dV}{dx}$ wird hier auch 0. Demnach bleibt $\delta\Theta$ endlich, welchem Grenzwert es sich aber nähert, lässt sich nicht voraussehen.

Wie man sieht, ist die Auskunft, welche theoretische Betrachtungen über den Einfluss des Druckes geben, recht unvollkommen. — Experimentell ist die Frage von Alexejew¹⁾ untersucht worden. Er ist zu dem Schluss gekommen, dass der Druck keinen merklichen Einfluss ausübt. — Ferner hat Kowalsky²⁾ zur Prüfung des erwähnten Satzes von van der Waals ein Gemisch von Isobutylalkohol, Äthylalkohol und Wasser, das unter Atmosphärendruck bei $22,4^{\circ}$ homogen wird, einem Druck von 600 bis 900 Atmosphären unterworfen und gefunden, dass unter diesen Umständen schon bei $19,5^{\circ}$ vollkommene Mischbarkeit eintritt. Dagegen gelang es nicht, durch einen Druck von 1000 Atmosphären bei 15° ein Gemisch aus Isobutylalkohol und Wasser homogen zu machen, das unter Atmosphärendruck bei 18° bereits keine Trennung in zwei Schichten mehr zeigte. — Endlich hat Klobbie³⁾ bei Mischungen aus Äther und Wasser einen merklichen Einfluss eines Druckes von 100 Atmosphären auf die Löslichkeit nachgewiesen, ohne jedoch dessen Grösse zu messen. — Diese Resultate stehen nicht in Widerspruch mit dem Satz von van der Waals, zeigen jedoch, dass es sich hier um enorm grosse Drucke handelt.

Weder die Theorie, noch das Experiment geben genug Anhaltspunkte zur Bildung eines sicheren und allgemeinen Urteils darüber, ob der Druck die erhaltenen Resultate merklich beeinflusst. Aus allem

¹⁾ Journal der russ. phys.-chem. Ges. (1) 13. 558 (1882). — Mir ist nur das sehr kurze Referat im chem. Centralblatt (3) 13, 328 zugänglich.

²⁾ Compt. rend. 119, 512 (1894).

³⁾ Zeitschr. f. phys. Chemie 24, 617 (1897).

geht aber doch als Ergebnis hervor, dass nur, wenn die Drucke sehr bedeutend sind, die dadurch bewirkte Änderung der Löslichkeit in Betracht kommt. Bei meinen Versuchen dürfte es sich in einigen extremen Fällen um Drucke von ungefähr 10 Atmosphären handeln, in der überwiegenden Mehrzahl aber um bedeutend kleinere. Wenn also manchmal auch die Änderung der Löslichkeit durch den Druck die Versuchsfehler etwas übersteigt, so ist der Einfluss doch nicht so gross, dass das Bild der Löslichkeitskurven dadurch irgendwie entstellt wird. Vorausgesetzt ist dabei natürlich, dass sich die an einigen Beispielen gewonnenen Resultate verallgemeinern lassen. Sollte dies jedoch nicht der Fall sein und wider alles Erwarten der Einfluss des Druckes sich als beträchtlich herausstellen, so verlieren damit die von mir gefundenen Daten noch nicht ihre Brauchbarkeit. Sie stellen eben dann nicht mehr die Löslichkeit unter konstantem Druck, sondern die Löslichkeit unter dem Druck des gesättigten Dampfes der betreffenden Lösung dar; sie sind aber alle unter dieser Bedingung bestimmt und demnach unter allen Umständen unter einander vergleichbar.

Definition der Konzentration.

Unter dem Begriff der Konzentration werden von verschiedenen Forschern sehr verschiedene Grössen verstanden, die bei sehr verdünnten Lösungen zusammenfallen, bei konzentrierteren aber stark von einander differieren. Die gebräuchlichsten Definitionen der Konzentration sind folgende:

1. als die in der Volumeneinheit der Lösung enthaltene Gewichtsmenge des einen Stoffes,
2. als das Verhältnis der Gewichtsmengen beider Stoffe,
3. als das Verhältnis der Gewichtsmenge des einen Stoffes zum Gesamtgewicht der Lösung.

Von R. Abegg¹⁾ sind die Vorzüge, welche sich auf Grund der osmotischen Lösungstheorie zu gunsten der Definition 2, also einer Definition nach dem Gewicht, anführen lassen, eingehend erörtert worden; über Definition 3. hat er sich nicht geäussert.

Für die Definitionen nach dem Gewicht, also für eine der beiden letzten, sprachen zunächst praktische Gründe. Denn da die Bestandteile abgewogen wurden, liess sich die Konzentration nach dem Gewicht unmittelbar berechnen, während zur Bestimmung der Konzentration

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 15, 248 (1894).

nach dem Volumen noch eine Messung des spezifischen Gewichtes nötig gewesen wäre.

Ich habe wie Alexejew die dritte der angegebenen Definitionen zur Berechnung und graphischen Darstellung meiner Versuche angewendet, hauptsächlich deshalb, weil nur bei dieser eine Symmetrie in Bezug auf beide Bestandteile vorhanden ist. Wählt man eine der beiden anderen Definitionen, so muss man den einen Bestandteil der Lösung als den „gelösten Stoff“ betrachten und ihm also eine bevorzugte Stellung geben, was durch nichts gerechtfertigt ist. Das ist nicht mehr der Fall, wenn man die dritte der angegebenen Definitionen annimmt. Ich habe die Werte der Konzentration der Bequemlichkeit wegen mit 100 multipliziert, also die Konzentration:

$$c = \frac{x}{x + y} 100,$$

gesetzt, wobei x die Gewichtsmenge des einen, y diejenige des anderen Stoffes ist. Es ist dann freilich noch willkürlich, bei welchem der beiden Bestandteile man die Menge mit x bezeichnet, doch ist dies nur eine scheinbare Unterscheidung. Da nämlich

$$100 - c = \frac{y}{x + y} 100,$$

so sieht man, dass je nachdem man den einen oder den anderen Stoff als „gelösten“ betrachtet, d. h. seine Menge mit x bezeichnet, die Ordinaten nach oben oder nach unten zu zählen sind, ohne dass dadurch die Form der Kurve geändert wird. Für gleiche Mengen beider Stoffe nimmt c den Wert 50 an, liegt also in der Mitte zwischen den Werten für die reinen Stoffe. Demnach besteht bei dieser Art die Konzentration zu definieren vollständige Symmetrie in bezug auf beide Bestandteile.

Man könnte endlich denken, eine Rechnung nach Molekularprozenten sei rationeller als nach Gewichtsprozenten. Theoretisch ist daran nicht zu zweifeln; da aber die Molekulargewichte in konzentrierten Lösungen häufig mit der Konzentration veränderlich und in den meisten Fällen unbekannt sind, könnte eine derartige Umrechnung nicht ohne grosse Willkür ausgeführt werden. Wollte man aber die einfachen der chemischen Formel entsprechenden Molekulargewichte ohne weiteres einsetzen, so wäre das in keiner Weise gerechtfertigt; denn vom Wasser z. B. ist bekannt, dass es in den meisten Lösungsmitteln polymerisiert ist. Aus diesen Gründen habe ich für das beste gehalten, nur die direkt messbaren Gewichtsprozente mitzuteilen.

Tabellen.

In den nachfolgenden Tabellen stehen in der ersten Spalte unter c die Konzentrationen in Gewichtsprozenten, in der zweiten unter t_1 die Temperaturen der beginnenden Trübung, in der dritten unter t_2 die Temperaturen des Klarwerdens, in der vierten unter t das Mittel aus beiden, das nach dem oben Gesagten als der wahrscheinlichste Wert der Sättigungstemperatur zu betrachten ist. An sämtlichen Temperaturen ist die Korrektur für den Fehler des Thermometers und den herausragenden Faden angebracht. Die Temperaturen t_1 und t_2 habe ich auch mitgeteilt, weil man sich aus ihrer Differenz am leichtesten einen Begriff von der recht wechselnden Genauigkeit der einzelnen Messungen machen kann. Die Kurven sind in der Weise gezeichnet, dass die Konzentrationen als Ordinaten, die Temperaturen als Abscissen aufgetragen sind.

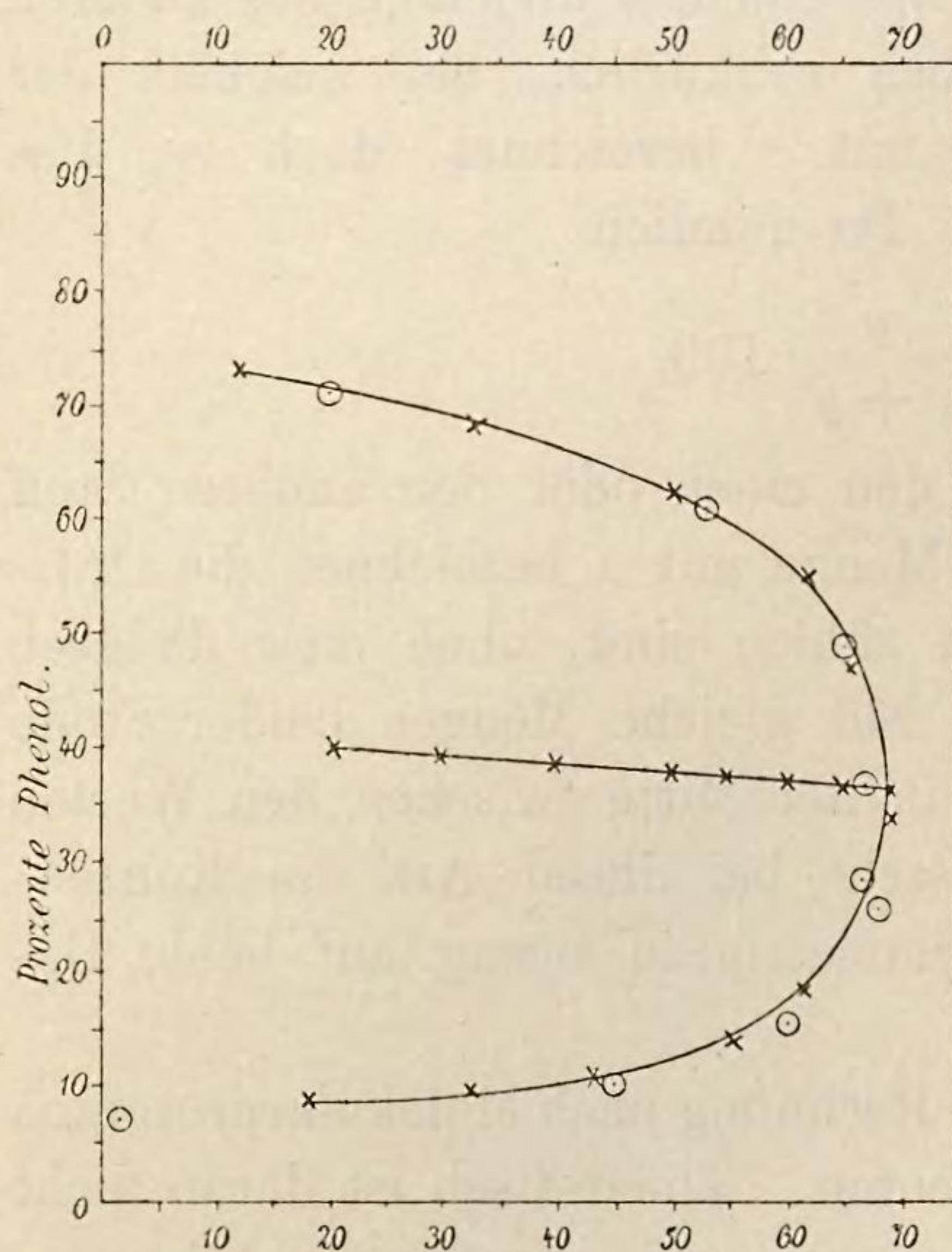


Fig. 1.

1. Phenol und Wasser.

Das untersuchte Präparat war synthetisches Phenol von Kahlbaum. Da das Phenol ausserordentlich hygroskopisch ist, habe ich nicht wie in allen anderen Fällen, den Gehalt an Phenol vor dem Versuch durch Abwägen, sondern nach dem Versuch durch Titration bestimmt. Ich wog das zugeschmolzene Röhrchen mit dem Inhalt, öffnete es hierauf, spülte die Lösung sorgfältig in einen Messkolben, trocknete das leere Röhrchen durch Erhitzen und wog es wieder mit dem abgeschnittenen Teil. Den Messkolben füllte ich mit Wasser

Tabelle 1.

c = Gewichtsprocente Phenol.

c	t_1	t_2	t	c	t_1	t_2	t
8.26	17.55	18.05	17.80	35.52	68.75	69.15	68.95
9.20	32.85	32.95	32.90	46.79	65.35	65.65	65.50
10.43	43.65	43.85	43.75	55.11	61.25	61.45	61.35
13.93	55.35	55.45	55.40	62.96	49.75	50.05	49.90
18.76	61.90	62.10	62.00	68.91	32.45	32.95	32.70
33.95	68.40	68.95	68.67	74.05	12.05	12.55	12.30

auf, nahm mit einer Pipette einen geeigneten Bruchteil seines Inhaltes heraus und titrierte den Gehalt in bekannter Weise durch Überführen des Phenols in Tribromphenol und jodometrische Bestimmung des überschüssigen Broms.

Die Löslichkeit des Phenols in Wasser ist auch von Alexejew gemessen worden. Ich habe die von ihm bestimmten Punkte mit dem Zeichen $\odot$, die von mir bestimmten mit dem Zeichen $\times$ eingetragen. Es zeigt sich im allgemeinen eine befriedigende Übereinstimmung beider Messungsreihen, nur bei der kritischen Lösungstemperatur liegen die von Alexejew erhaltenen Werte etwas niedriger.

2. Propionitril und Wasser.

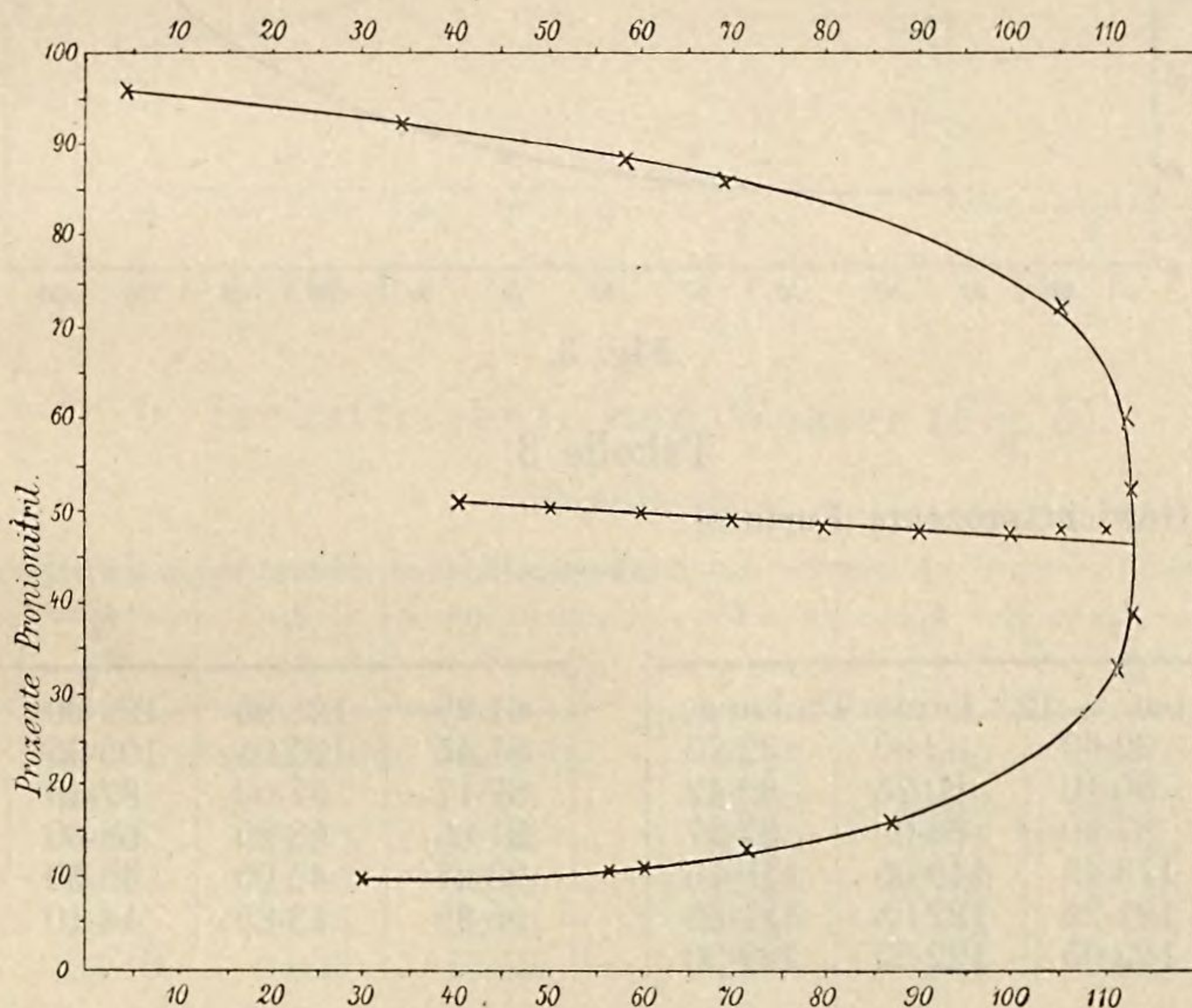


Fig. 2.

Tabelle 2.

c = Gewichtsprocente Propionitril.

c	t_1	t_2	t		c	t_1	t_2	t
9.01	bei -6° noch nicht trüb				51.90	111.60	114.80	113.20
10.22	35.00	35.20	35.10		61.06	110.10	115.10	112.60
11.76	55.80	56.10	55.95		72.13	103.10	107.40	105.25
12.06	59.55	59.65	59.60		86.23	69.05	69.60	69.32
13.64	71.15	71.30	71.22		88.62	58.65	59.05	58.85
16.51	86.65	87.10	86.87		92.84	34.15	34.50	34.32
32.96	109.30	112.10	110.70		96.00	4.25	4.70	4.47
39.11	110.80	114.70	112.75					

3. Furfurol und Wasser.

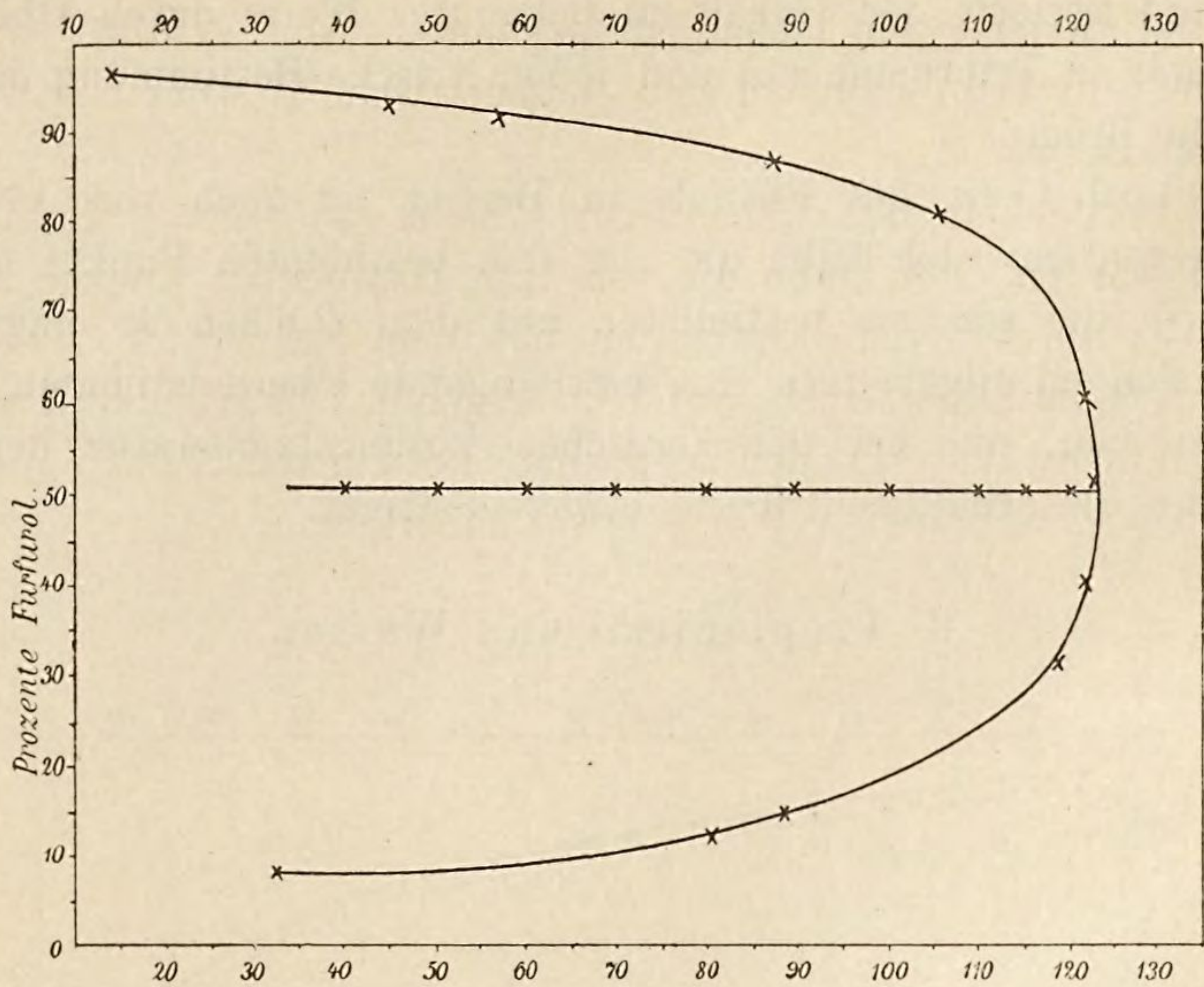


Fig. 3.

Tabelle 3.

c = Gewichtsprocente Furfurol.

c	t_1	t_2	t		c	t_1	t_2	t
7.08	bei -12° keine Trübung				61.29	121.95	123.00	122.47
7.78	32.60	32.90	32.75		81.45	105.05	105.95	105.50
12.84	80.10	80.75	80.42		87.17	87.00	87.40	87.20
14.94	87.90	88.05	87.97		91.85	58.25	58.60	58.42
31.93	118.45	119.05	118.75		93.27	45.00	45.50	45.25
40.01	121.25	122.05	121.65		95.99	13.85	14.10	13.97
51.64	122.05	122.55	122.30					

4. Acetylaceton und Wasser.

Tabelle 4.

c = Gewichtsprocente Acetylaceton.

c	t_1	t_2	t		c	t_1	t_2	t
14.87	26.30	27.80	27.05		47.39	87.15	87.35	87.25
16.19	33.60	34.40	34.00		57.96	87.05	87.20	87.12
18.05	40.50	41.30	40.90		68.21	85.45	85.65	85.55
22.19	56.05	56.85	56.45		79.41	79.30	79.55	79.42
29.42	74.15	74.85	74.50		90.08	57.50	57.80	57.65
32.65	78.35	78.80	78.57		93.14	44.05	44.45	44.25
39.68	84.20	84.40	84.30		95.81	32.30	22.00	21.65

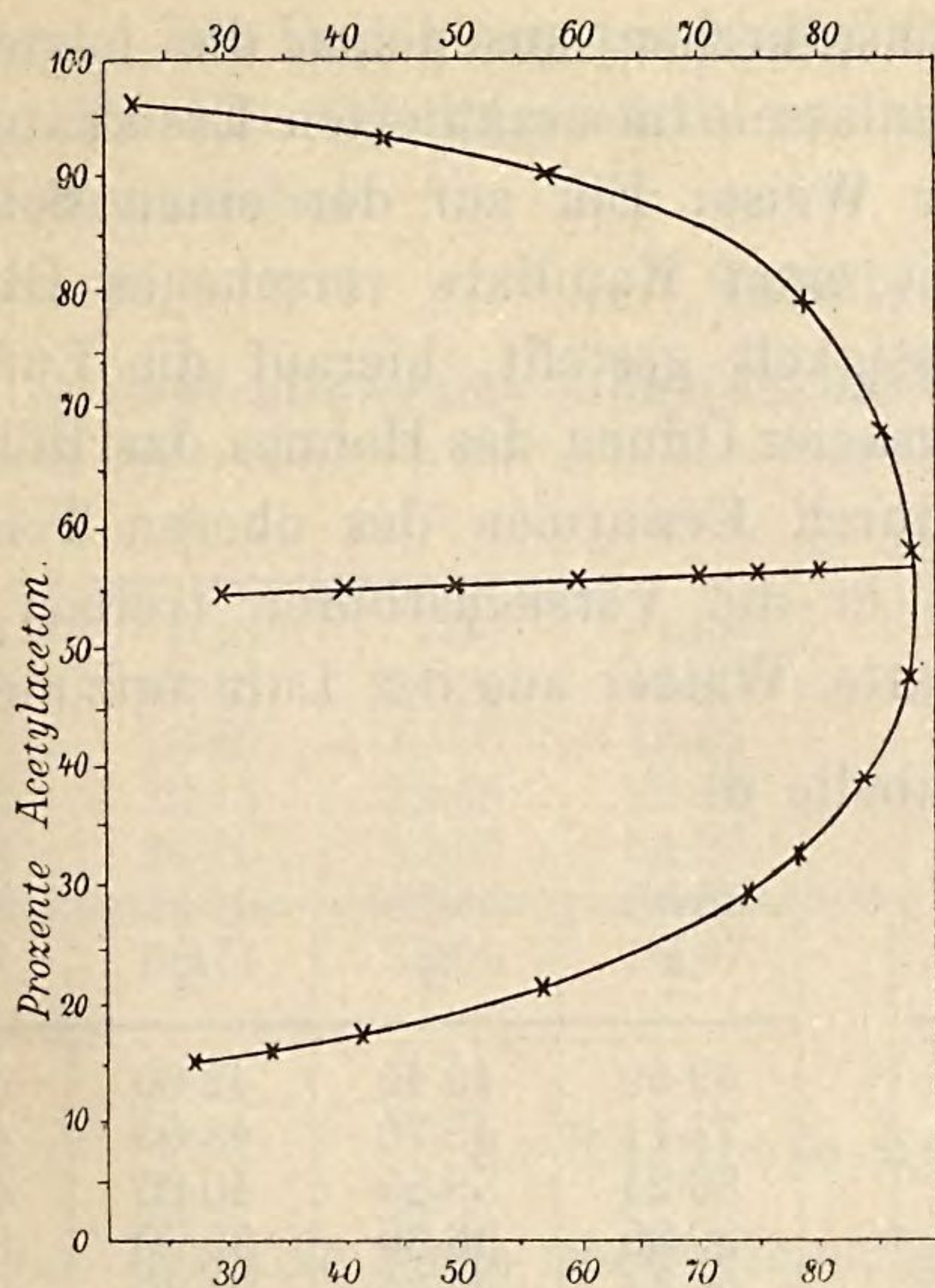


Fig. 4.

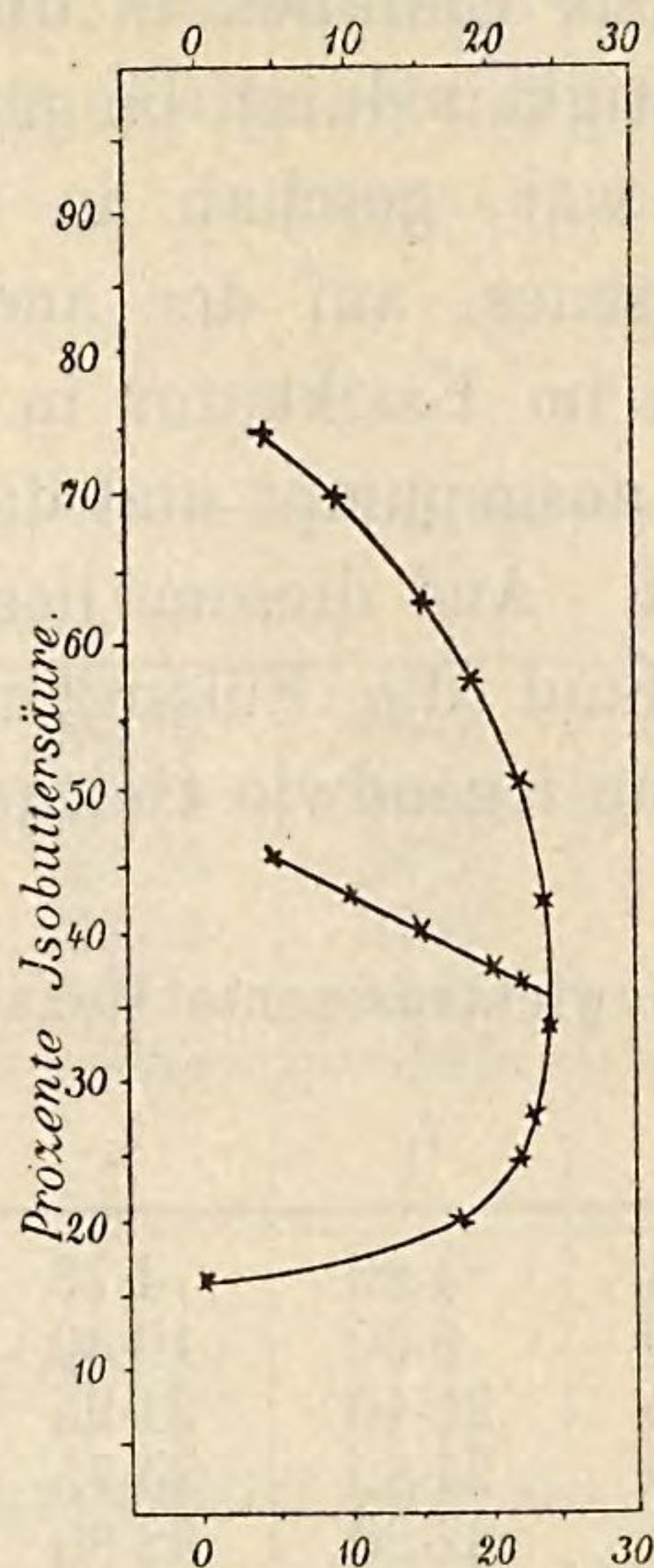


Fig. 5.

5. Isobuttersäure und Wasser (Fig. 5).

Tabelle 5.

c = Gewichtsprozent Isobuttersäure.

c	t_1	t_2	t		c	t_1	t_2	t
10.4	bei -12° noch keine Trübung				42.13	23.50	23.70	23.60
15.81	— 0.95	+ 0.75	— 0.10		49.82	21.45	21.70	21.57
20.00	16.90	17.20	17.05		57.20	18.15	18.45	18.30
24.73	21.05	21.40	21.22		62.57	15.00	15.10	15.05
27.06	21.95	22.45	22.20		70.23	8.15	8.60	8.37
34.00	24.15	24.50	24.32		74.32	4.15	4.65	4.40

6. Hexan und Methylalkohol.

Es muss hier grosse Sorgfalt darauf verwendet werden, die Präparate vollkommen wasserfrei zu erhalten. Das Hexan (aus Propyljodid dargestellt, von Kahlbaum) wurde über Chlorcalcium getrocknet, dann zweimal über Natrium fraktioniert. Der Methylalkohol, reinstes Präparat des Handels, wurde zur vollständigen Reinigung mit Jod und Natronlauge behandelt, abdestilliert, mit Ätzkalk getrocknet, über entwässertem Baryumhydroxyd und endlich über Natrium destilliert. Die Flaschen, in denen die Präparate aufbewahrt wurden, standen immer unter dem Exsikkator.

Das Einfüllen in die Versuchsröhrchen, aus denen die letzte Spur Feuchtigkeit durch längeres Liegenlassen im evakuierten Exsikkator entfernt war, geschah in folgender Weise: Ein auf der einen Seite geschlossenes, auf der anderen mit einer Kapillare versehenes Glasrohr wurde im Exsikkator in die Flüssigkeit gestellt, hierauf die Luft teilweise ausgepumpt und durch langsames Öffnen des Hahnes das Röhrchen gefüllt. Aus diesem liess sich durch Erwärmen des oberen Teils mit der Hand die Flüssigkeit leicht in die Versuchsröhren treiben, ohne dass sie irgendwie Gelegenheit hatte, Wasser aus der Luft aufzunehmen.

Tabelle 6.

c = Gewichtsprocente Hexan.

c	t_1	t_2	t		c	t_1	t_2	t
24.04	4.20	4.70	4.45		69.59	42.45	42.60	42.52
26.40	9.60	10.30	9.95		77.11	42.70	43.00	42.85
32.25	21.40	21.95	21.67		86.24	39.85	40.25	40.05
34.40	24.30	24.75	24.52		90.35	36.30	36.90	36.60
40.61	32.20	32.60	32.40		95.44	23.60	24.30	23.95
50.40	39.00	39.35	39.17		96.65	14.95	15.50	15.22
58.67	41.00	41.20	41.10		96.98	8.40	9.60	9.00
63.56	41.75	41.90	41.82					

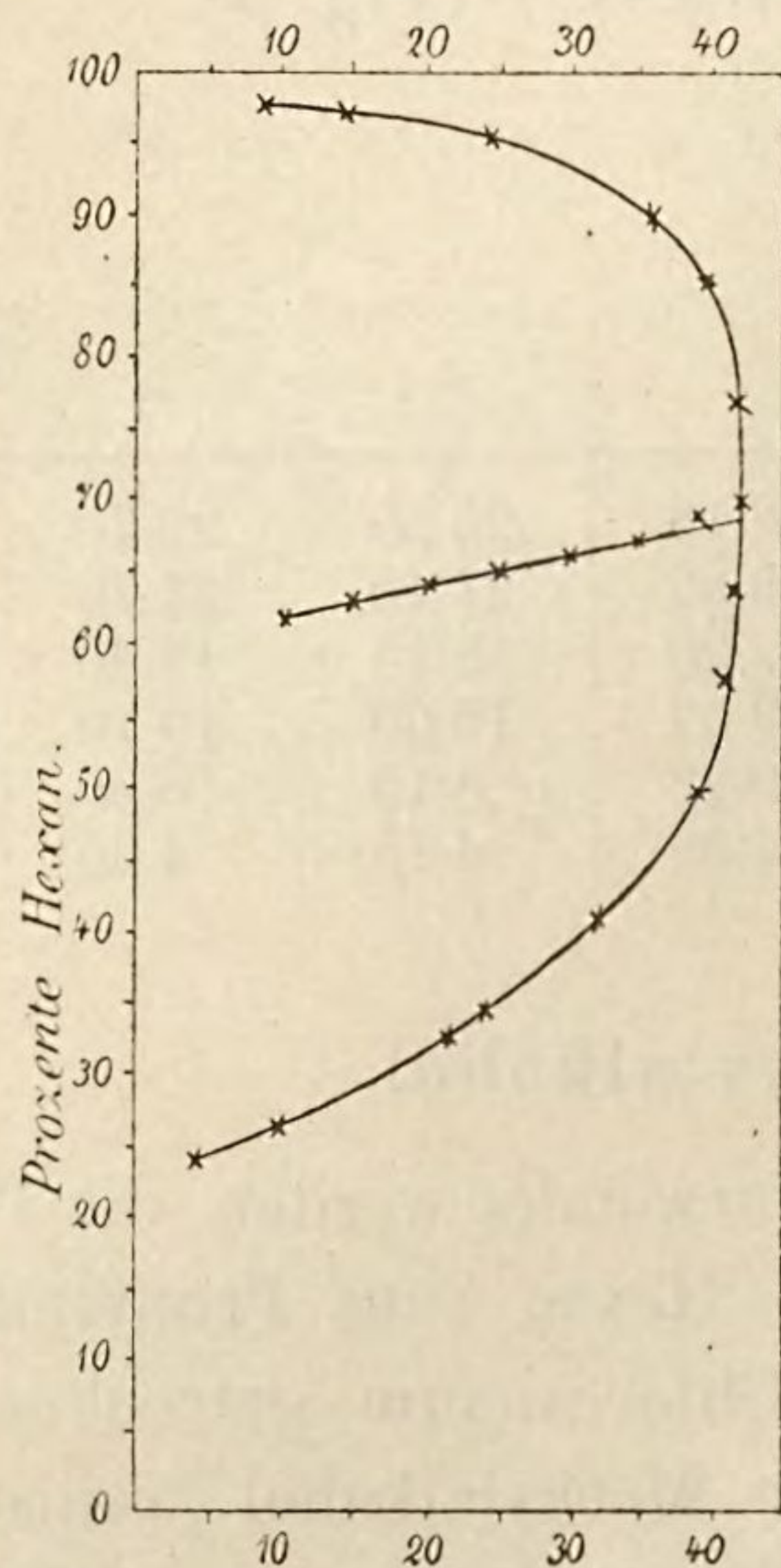


Fig. 6.

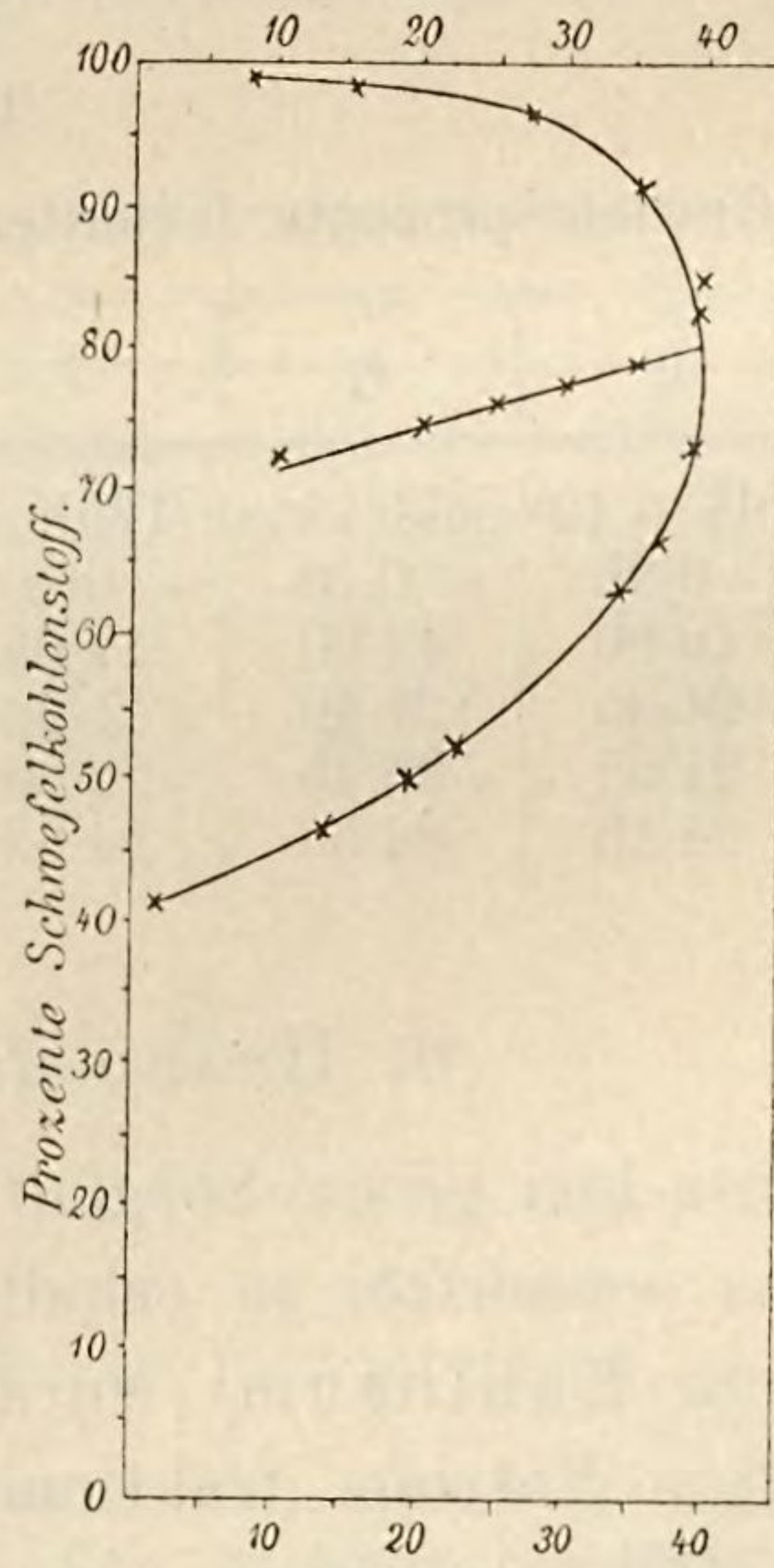


Fig. 7.

7. Schwefelkohlenstoff und Methylalkohol.

Der Schwefelkohlenstoff wurde über Kalomel und dann über Ätzkalk destilliert, mit Chlorcalcium getrocknet und schliesslich über Natrium

destilliert. Die Reinigung des Methylalkohols, die Behandlung und Einfüllung der Flüssigkeit geschah in der gleichen Weise wie bei Hexan und Methylalkohol.

Tabelle 7.

c = Gewichtsprocente Schwefelkohlenstoff.

c	t_1	t_2	t		c	t_1	t_2	t
41.35	1.45	1.90	1.68		84.49	39.80	40.05	39.92
46.98	13.45	14.15	13.80		86.44	39.75	40.00	39.87
49.90	18.25	19.00	18.62		92.41	36.20	36.50	36.35
52.22	22.15	22.65	22.40		96.19	26.65	97.00	26.82
62.94	34.10	34.30	34.20		97.68	16.00	16.20	16.10
66.03	36.15	36.50	36.32		98.36	7.95	8.60	8.27
73.61	38.75	39.00	39.87					

8. Resorcin und Benzol.

Das Resorcin hatte nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol den Schmelzpunkt 110°. Das Benzol (krystallisierbar, thiophenfrei) war durch Stehen über Chlorcalcium und Destillieren über Natrium getrocknet worden. — Beide Präparate wurden im Exsikkator aufbewahrt. Ich konnte beim Einfüllen des Resorcins nicht so verfahren, wie bei den vorausgehenden Versuchsreihen, sondern musste es in die Versuchsröhren bringen, bevor das Ende derselben kapillar ausgezogen war. Das Benzol dagegen wurde erst, nachdem dies geschehen war, in der gleichen Weise eingefüllt wie Hexan und Methylalkohol.

Viele von den untersuchten Lösungen sind übersättigt in Bezug auf festes Resorcin. Man muss deshalb zuerst die letzten Spuren der Krystalle durch Erhitzen zerstören, dann kann die Ausführung der Messung genau in der gleichen Weise wie in den anderen Fällen geschehen. Nur in den äussersten der von mir bestimmten Punkte, bei denen die Abscheidungstemperatur verhältnismässig tief lag, war Vorsicht und langsames Abkühlen notwendig, um die Bildung festen Resorcins zu verhindern.

Tabelle 8.

c = Prozente Resorcin.

c	t_1	t_2	t		c	t_1	t_2	t
4.75	60.85	61.00	60.92		61.70	104.10	104.75	104.42
6.97	71.00	71.30	71.15		65.76	100.10	100.50	100.30
13.97	91.95	92.35	92.15		74.39	80.00	80.50	80.25
24.74	105.00	105.55	105.27		77.64	69.50	70.25	69.87
37.44	108.85	109.05	108.95		83.46	38.95	39.75	39.35
48.04	108.80	109.10	108.95					

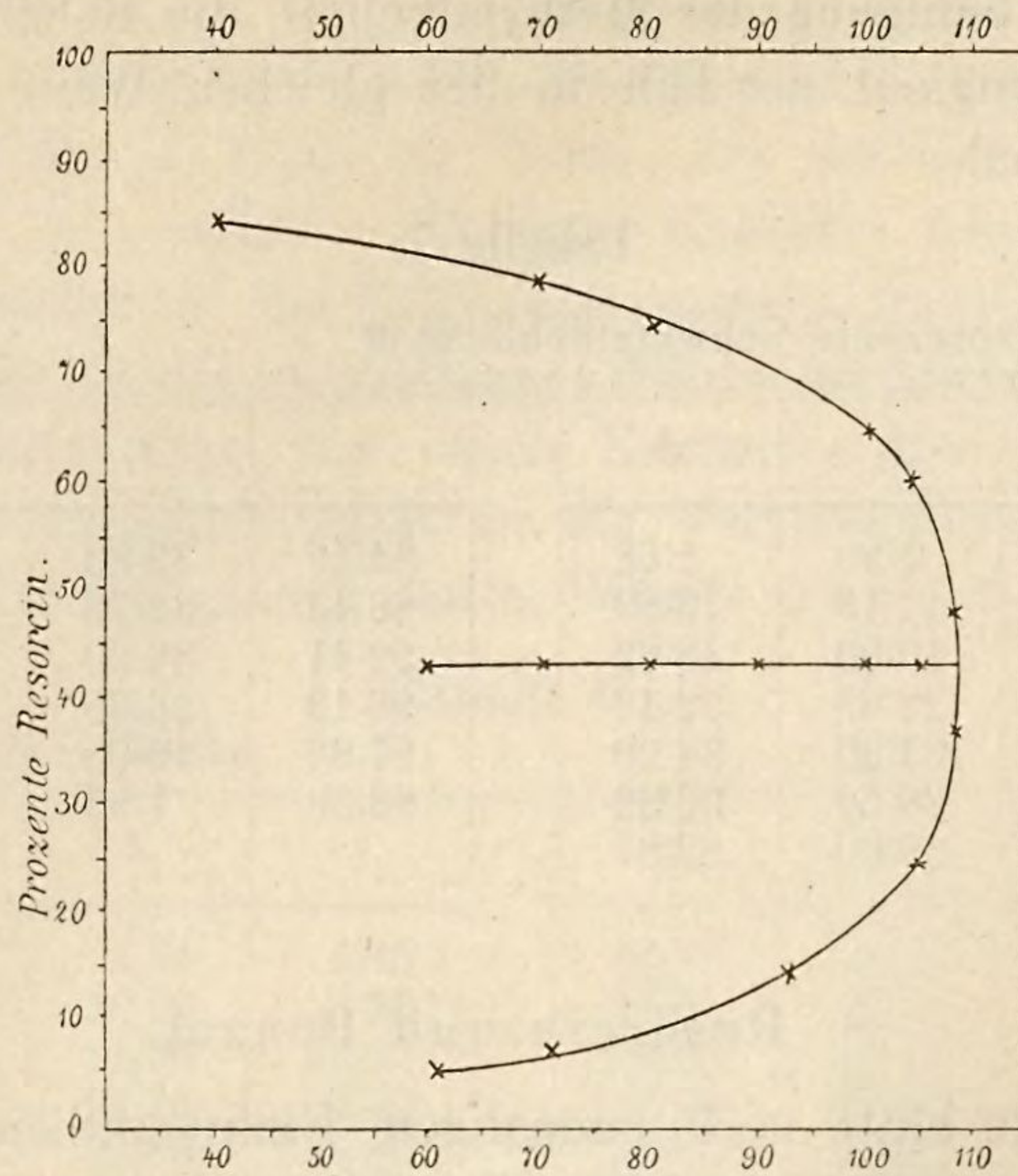


Fig. 8.

9. Methyläthylketon und Wasser.

Die Bestimmungen lassen sich bei diesem Flüssigkeitspaar nur ungenau ausführen, weil die Brechungsexponenten beider Lösungen nur

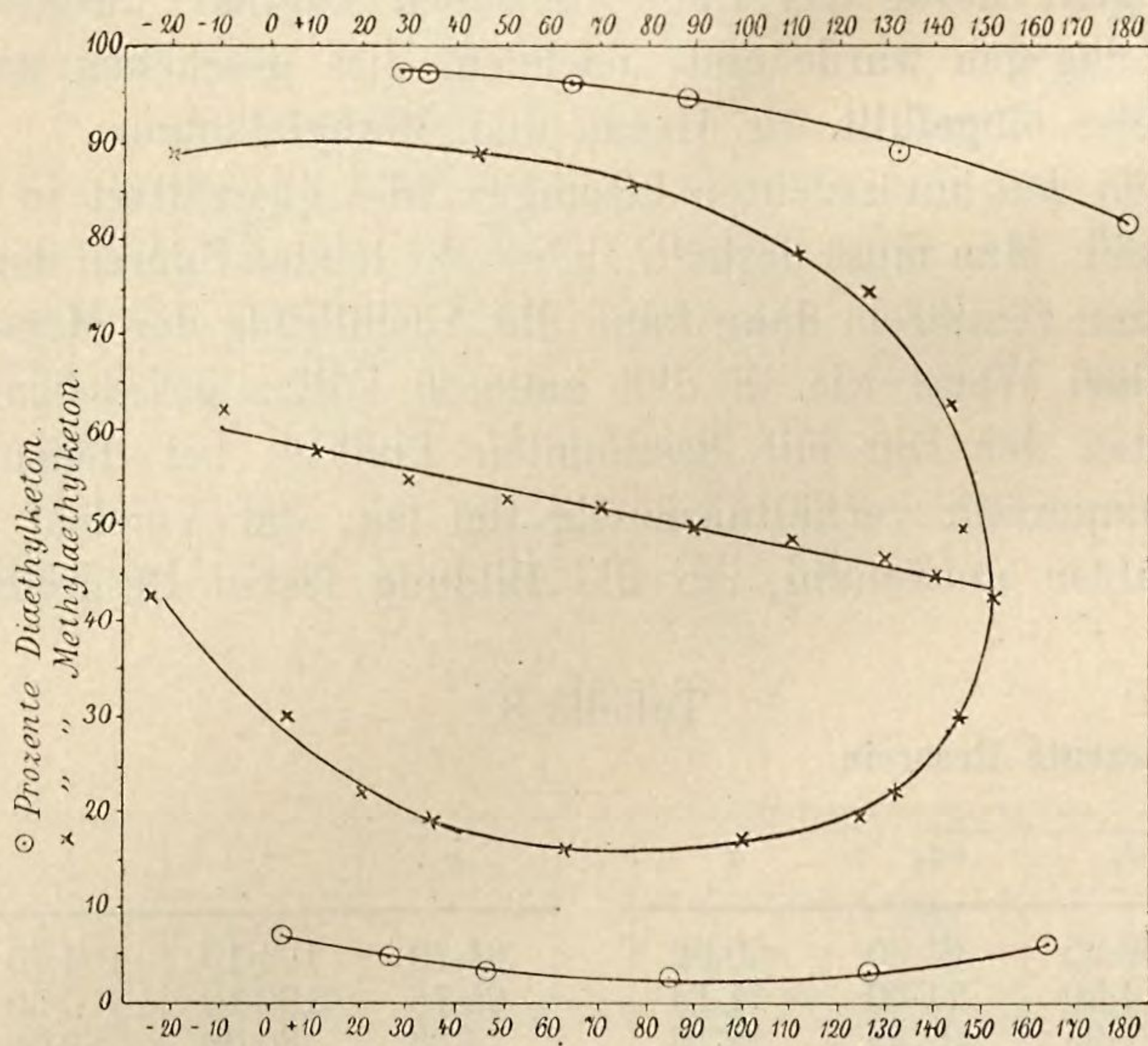


Fig. 9.

wenig voneinander verschieden sind, und weil das Keton sich leicht

oben ansammelt. Die Messungen unter 0° sind nur approximativ ausgeführt durch Einstellen der Röhre in verschiedene Kältemischungen sie haben nur den Zweck, das Bild für den allgemeinen Verlauf der Löslichkeitskurve zu vervollständigen.

Wir begegnen hier zum erstenmal der interessanten Erscheinung eines Minimums der Löslichkeit bei einer gewissen Temperatur. Die notwendige Folge davon ist, dass es Lösungen giebt, die zuerst beim Erhitzen trüb, bei weiterem Erhitzen aber wieder klar werden, und dass also zu einer Konzentration zwei Sättigungstemperaturen gehören können.

Tabelle 9.

c = Gewichtsprocente Methyläthylketon.

c	t_1	t_2	t		c	t_1	t_2	t
15.44	keine Trübung				50.49	145.0	146.6	145.8
16.41	62.5	61.9	62.2		62.56	142.0	143.2	142.6
	98.9	99.6	99.3		74.52	126.1	127.6	126.8
19.52	35.3	34.7	35.0		79.59	110.8	114.4	112.6
	123.4	124.4	123.9		86.01	bei -32° nicht gelöst		
22.45	21.0	20.1	20.6			78.1	78.9	78.5
	131.4	133.4	132.4		89.40	ca. -19		
30.20	2.5	0.7	1.6			43.3	44.3	43.8
	144.2	146.0	145.1		90.90	keine Trübung		
42.55			ca. -25					
	150.0	151.8	150.9					

10. Diäthylketon und Wasser.

Die Genauigkeit der Messungen ist hier aus den gleichen Gründen wie beim Methyläthylketon nicht gross. Die kritische Temperatur habe ich nicht erreichen können.

Tabelle 10.

c = Gewichtsprocente Diäthylketon.

c	t_1	t_2	t		c	t_1	t_2	t
2.55	keine Trübung				81.23			ca. 180
3.30	43.2	42.7	42.9		88.55	130	131.2	130.6
	82.5	83.1	82.8		94.36	88.6	89.4	89.0
4.09	28.7	28.1	28.4		95.81	64.8	65.3	65.0
	124.0	124.4	124.2		97.72	33.2	33.8	33.5
6.39	3.2	2.8	3.0		97.81	28.5	29.3	28.9
	161.7	162.5	162.1					

11. Triäthylamin und Wasser.

Für die Löslichkeiten dieser beiden Körper hat F. Guthrie¹⁾ eine Kurve von sehr überraschender Gestalt erhalten, die in Fig. 10 punk-

¹⁾ Phil. mag. (5) 18, 31 (1884).

tiert eingezeichnet ist. Eine einfache Überlegung zeigt aber, dass eine Kurve von dieser Form die gegenseitige Löslichkeit von zwei Flüssigkeiten nicht wiedergeben kann und mit Guthries eigenen Angaben in Widerspruch steht. Er sagt selbst, dass unterhalb 18° beide Flüssigkeiten vollkommen mischbar werden, dass dagegen oberhalb dieser Temperatur zwei Schichten von verschiedener Zusammensetzung mit einander im Gleichgewicht stehen. Folglich müssen bei Temperaturen über 18° immer zwei Konzentrationen zu einer Temperatur gehören, d. h. die Kurve muss von jeder Ordinate zweimal geschnitten werden. Dies ist bei der von Guthrie mitgeteilten Kurve nicht der Fall, wohl aber bei der Kurve, welche meine Messungen darstellt. Letztere ist in Fig. 10 ebenfalls eingezeichnet. Die von mir bestimmten Punkte sind durch das Zeichen $\times$, die von Guthrie angegebenen durch das Zeichen $\odot$ dargestellt. Wie man sieht, fallen beide Kurven bei niederen Konzentrationen des Triäthylamins vollkommen zusammen, bei mittleren sind nur kleine Abweichungen vorhanden, dagegen nehmen die Kurven bei höheren Konzentrationen einen ganz verschiedenen Verlauf.

Worin diese Verschiedenheit der Resultate ihren Grund hat, vermag ich nicht anzugeben. Am ehesten könnte man an eine Verunreinigung des Präparates denken, wenn auch diese Annahme so vollkommen abweichende Löslichkeitsverhältnisse schwer begreiflich macht. Ich habe das Präparat von Kahlbaum bezogen, mit Kali getrocknet, durch Fraktionieren gereinigt und die Reinheit durch Titration mit Salzsäure geprüft. Wie Guthrie angiebt, stammte sein Präparat ebenfalls von Kahlbaum und war auf die gleiche Weise gereinigt und geprüft worden. Es ist demnach nicht recht einzusehen, woher die vollkommene Verschiedenheit der Resultate kommt. Ich möchte aber noch einmal ausdrücklich hervorheben, dass nur die von mir erhaltene Kurve theoretisch möglich ist.

Die Löslichkeitskurve des Triäthylamins ist ungemein auffallend und vollkommen verschieden von den anderen bisher mitgeteilten Kurven. Es existiert hier auch eine kritische Temperatur bei ungefähr 18° , dieselbe bildet aber nicht, wie in den anderen Fällen, eine Grenze oberhalb welcher eine Koexistenz der beiden flüssigen Phasen nicht mehr möglich ist; hier sind die Verhältnisse gerade umgekehrt, denn unterhalb 18° werden die Lösungen homogen. Man kann diese Temperatur als untere kritische Lösungstemperatur bezeichnen. Ferner ist auffallend, dass innerhalb eines sehr grossen Konzentrationsintervalls die Kurve fast geradlinig und vertikal verläuft. Hier ist also die Konzentration für Temperaturänderungen ungemein empfindlich. Man kann

sich davon leicht überzeugen, indem man ein mit einer Lösung von Wasser und Triäthylamin in ungefähr gleicher Menge gefülltes Röhrchen mit der Hand berührt: die berührte Stelle wird dann sofort trüb. Diese Empfindlichkeit gegen Temperaturänderungen hat Guthrie studiert und versucht, Anwendungen davon zu machen. Mittels einer zwischen zwei Glasplatten eingeschlossenen Lösung hat er eine auf Temperaturdifferenzen sehr fein reagierende Platte hergestellt, welche ein Abbild der darauf gelegten Hand oder des Spektrums liefert. Auch hat er die Verwendung derartiger Lösungen zu Fieberthermometern vorgeschlagen.

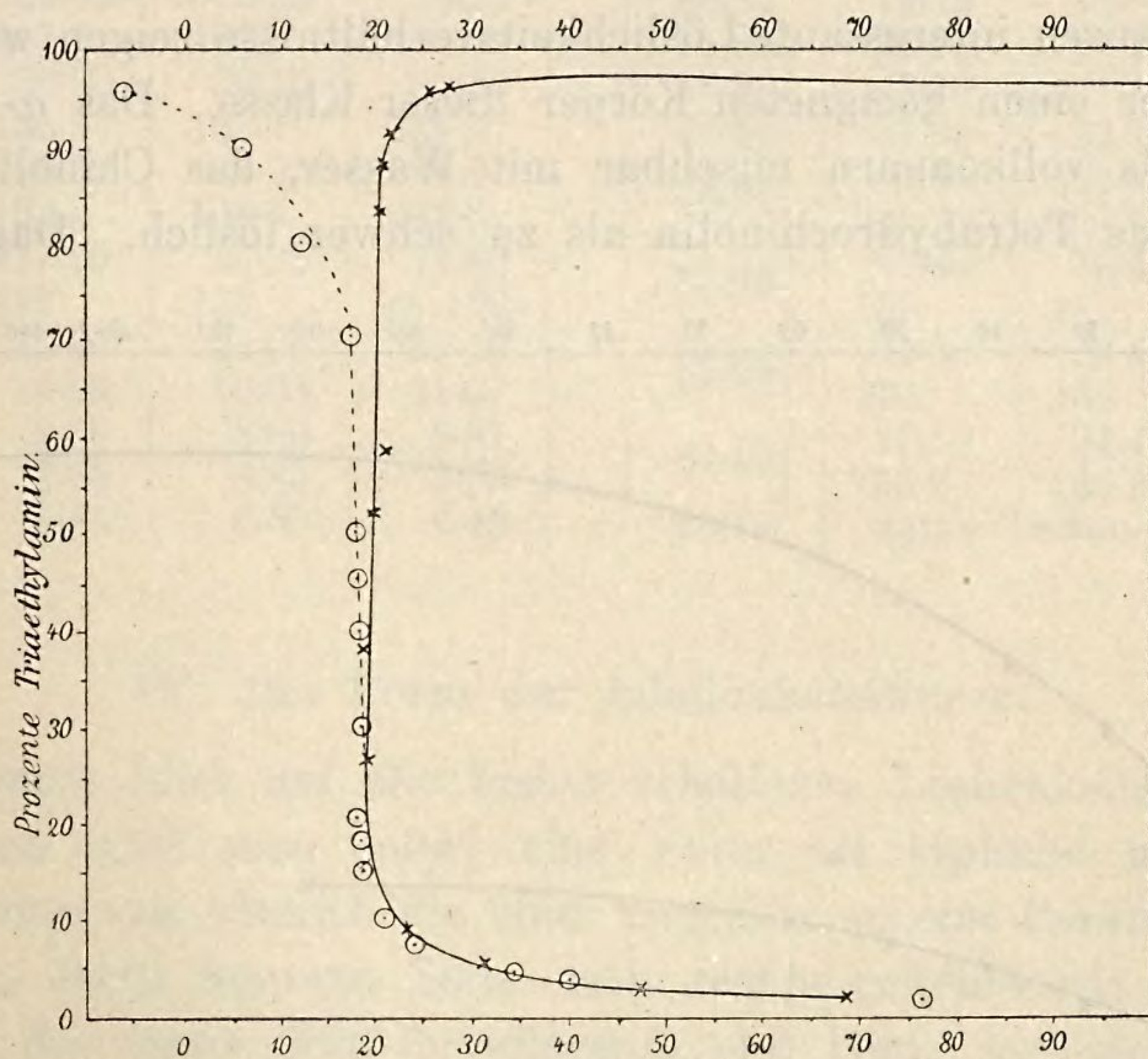


Fig. 10.

Tabelle 11.

c = Gewichtsprocente Triäthylamin.

c	t_1	t_2	t		c	t_1	t_2	t
0.97	bis 180° keine Trübung				68.65	20.55	20.40	20.47
1.70	69.40	69.00	69.20		83.96	20.60	20.40	20.50
3.08	46.10	45.85	45.97		89.71	20.65	20.40	20.52
5.61	30.95	30.60	30.77		92.37	20.45	21.00	21.22
8.46	23.35	22.95	23.15		95.51	25.95	25.60	25.77
25.80	18.75	18.70	18.72		96.11	26.85	26.10	26.47
37.25	18.80	18.70	18.75		98.36	130	160	ca. 145
51.81	19.50	19.45	19.47			bis 180° keine Trübung		

Die Kurve biegt sowohl oberhalb wie unterhalb des nahezu vertikalen Gebietes äusserst scharf um, um gleich darauf in fast horizontaler Richtung weiter zu verlaufen. Der obere Ast neigt sich bei höherer Temperatur schwach nach unten, bei dem unteren dagegen konnte ich kein Minimum finden.

12. β -Collidin und Wasser.

Von den Basen der Pyridin- und Chinolinreihe ist bekannt, dass ihre wässrigen Lösungen beim Erhitzen durch Abscheidung des gelösten Stoffes trüb werden. Wegen dieses Verhaltens glaubte ich, dass diese Substanzen interessante Löslichkeitsverhältnisse zeigen würden, und suchte daher einen geeigneten Körper dieser Klasse. Das α -Pikolin erwies sich als vollkommen mischbar mit Wasser, das Chinolin dagegen wie auch das Tetrahydrochinolin als zu schwer löslich. Dagegen fand

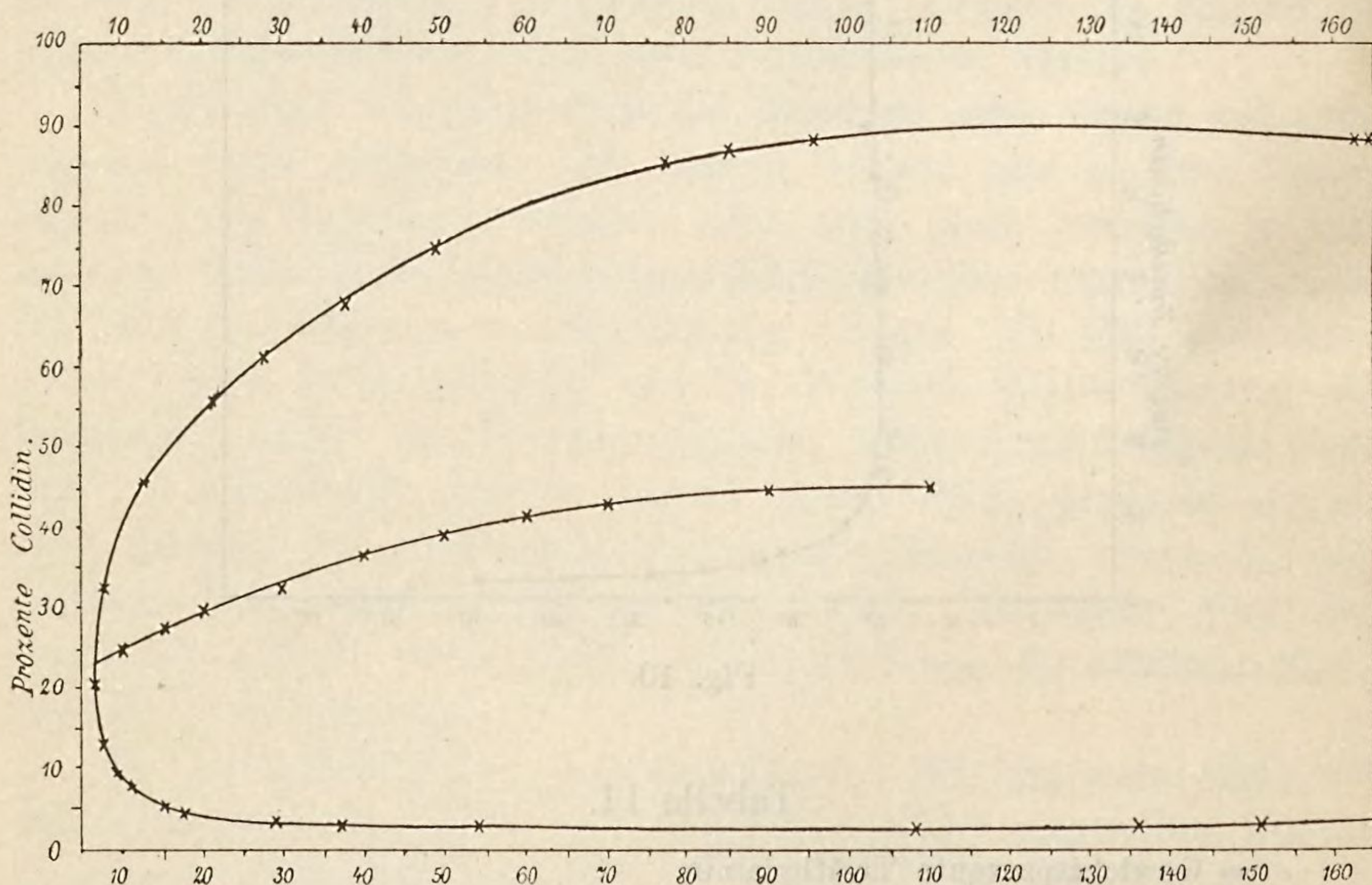


Fig. 11.

ich eine brauchbare Substanz im symmetrischen Trimethylpyridin, dem β -Collidin. Ich stellte es nach der von Hantzsch¹⁾ angegebenen Methode dar durch Kondensation von Acetessigester mit Aldehydammoniak, Oxydation des gebildeten Dihydrocollidindicarbonsäureesters, Verseifung und Abspaltung der Base durch Destillation mit Kalk.

¹⁾ Lieb. Ann. 215, 32 (1882).

Die Lösungen von Collidin in Wasser haben ebenfalls eine untere kritische Lösungstemperatur bei $+ 6^{\circ}$. Die Löslichkeiten nehmen aber nicht immer weiter ab, je höher die Temperatur steigt, sondern die beiden Kurvenäste wenden sich bei höheren Temperaturen, wenn auch zunächst ausserordentlich langsam, wieder einander zu.

Tabelle 12.

c = Gewichtsprocente Collidin.

c	t_1	t_2	t		c	t_1	t_2	t
1.35	keine Trübung				33.16	7.35	7.10	7.22
1.75	54.55	53.95	54.25		45.97	12.75	12.60	12.68
	107.7	108.3	108.0		55.82	21.25	21.05	21.15
2.16	36.50	36.15	36.32		60.96	27.50	27.10	27.30
	135.9	137.1	136.5		68.12	37.40	37.15	37.27
2.73	28.30	27.85	28.07		74.97	49.30	48.90	49.10
	153.2	154.4	153.8		bei 195° nicht gelöst			
4.18	17.25	16.95	17.10		85.22	77.30	76.40	76.85
	182	198	ca. 190			165	181	ca. 173
4.78	15.20	15.00	15.10		87.29	84.50	83.00	83.75
6.71	11.20	10.95	11.07			166	162	164
8.58	9.10	8.85	8.97		87.60	96.60	94.40	95.50
13.76	7.05	6.85	6.95			163.2	162.2	162.7
21.18	6.55	6.30	6.42		90.19	keine Trübung		

IV. Die Form der Löslichkeitskurve.

Bei einem Blick auf alle bisher erhaltenen Löslichkeitskurven von Flüssigkeiten wird man sofort eine Form als typische und weitaus häufigste erkennen, nämlich die einer ungefähr an eine Parabel erinnernden Kurve, deren konvexe Seite nach rechts gekehrt ist; der untere Ast steigt, der obere fällt fortwährend, und beide vereinigen sich im kritischen Punkt. Unter den von mir untersuchten Beispielen zeigen diese Form: Phenol, Propionitril, Furfurol, Acetylaceton, Isobuttersäure und Wasser, Hexan und Methylalkohol, Schwefelkohlenstoff und Methylalkohol, Resorcin und Benzol, also acht Flüssigkeitspaare. Wenn man alle vorliegenden über ein grösseres Gebiet ausgedehnten Untersuchungen der gegenseitigen Löslichkeit von Flüssigkeiten zusammenfasst, so findet man diesen Typus in 20 von den 29 überhaupt untersuchten Fällen; er ist also weitaus der häufigste. Dazu kommen noch verschiedene, nur qualitativ untersuchte Flüssigkeitspaare, von denen bekannt ist, dass beim Abkühlen ihrer homogenen Lösungen Trübung und Trennung in zwei Schichten eintritt, bei denen also ein ähnlicher Verlauf der Löslichkeitskurve als höchst wahrscheinlich anzunehmen ist, nämlich Wasser und normale Buttersäure, Wasser und *p*-Nitrophenol,

Ameisensäure und Benzol, Mandelsäure und Xylol¹⁾, Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd²⁾).

Diesem Typus schliessen sich unmittelbar die Fälle an, in denen ebenfalls eine obere kritische Temperatur existiert, in denen aber im unteren Ast ein Minimum oder im oberen ein Maximum auftritt. Beide Erscheinungen scheinen in keiner Abhängigkeit von einander zu stehen, jedenfalls treten sie nicht notwendig bei der gleichen Temperatur auf. Derartige Fälle sind drei mit Sicherheit bekannt: sekundärer Butylalkohol, Isobutylalkohol³⁾ und Methyläthylketon in Kombination mit Wasser; höchst wahrscheinlich sind dazu auch Amylalkohol³⁾ und Diäthylketon mit Wasser zu rechnen, wenn es auch hier nicht gelungen ist, die kritische Lösungstemperatur zu erreichen. Vielleicht gehört auch Äther mit Wasser hieher.

Das Gegenbild zu diesen beiden Typen ist nur durch drei Flüssigkeitspaare vertreten, nämlich die drei organischen Basen Diäthylamin, Triäthylamin und symmetrisches Collidin in Kombination mit Wasser. Analog verhält sich das Nikotin, über dessen Löslichkeit in Wasser jedoch keine Messungen, sondern nur qualitative Versuche von Le Chatelier⁴⁾ vorliegen. In diesen Fällen zeigte sich eine untere Grenze für die Koexistenz von zwei flüssigen Schichten, also eine untere kritische Temperatur; die Löslichkeitskurve kehrt ihre konvexe Seite nach links.

Beim Diäthylamin ist die kritische Temperatur sehr hoch gelegen, und deshalb sind von Guthrie nur wenige Punkte der Kurve bestimmt worden. In den anderen Fällen, in denen die Kurve weiter verfolgt wurde, gehen die Äste nicht um so weiter aus einander, je mehr die Temperatur steigt, sondern sie scheinen sich nach Erreichung eines Maximums im oberen, eines Minimums im unteren Ast wieder einander zuzuwenden. Beim Triäthylamin ist das Maximum im oberen Ast von mir beobachtet worden, das Minimum im unteren wird durch den ausserordentlich flachen Verlauf der Kurve sehr wahrscheinlich; beim Collidin habe ich sowohl das Maximum als das Minimum gefunden. Es liegt nun sehr nahe, anzunehmen, dass die Äste der Löslichkeitskurven mit steigender Temperatur einander näher kommen, um schliesslich in einander überzugehen, dass also auch eine obere kritische Temperatur existiert. Denn da alle Gase vollkommen mit einander mischbar

¹⁾ Lehmann, Molekularphysik I, Seite 270.

²⁾ Pictet, Compt. rend. 100, 329 (1885).

³⁾ Alexejew, loc. cit.

⁴⁾ Compt. rend. 100, 441 (1885).

sind, muss auch bei Flüssigkeiten, bevor sie in den kritischen Zustand übergehen, einmal vollkommene Löslichkeit eintreten. Daraus folgt also mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass die Löslichkeitskurven der Flüssigkeitspaare mit einer unteren kritischen Temperatur geschlossen sind.

Betrachtet man die Kurve, die ich für Methyläthylketon und Wasser gefunden habe (Fig. 9, Seite 30), so sieht man sofort, dass die wahrscheinlichste Ergänzung des noch fehlenden Teiles ebenfalls auf eine geschlossene Kurve führt, die ungefähr die Form einer Ellipse hat; ähnliches gilt vom Diäthylketon, Isobutylalkohol und Amylalkohol.

Dies legt die Vermutung nahe, es könnten alle Löslichkeitskurven von Flüssigkeiten geschlossene Kurven sein. Es wäre dann mehr vom Zufall abhängig, zu welcher von den drei erwähnten Typen eine Kurve gehört, je nachdem der obere oder der untere Teil oder ein grösseres Stück in das Bereich der bequem zugänglichen Temperaturen fällt. Wenn diese Hypothese auch noch sehr der weiteren Stütze durch das Experiment bedarf, so hat sie doch viel verlockendes, weil sie die Möglichkeit bietet, die verschiedenen Formen der Löslichkeitskurven, die beobachtet worden sind, auf einen einzigen Typus zurückzuführen.

Nur in einem Fall ist das nicht möglich, nämlich bei der von Alexejew angegebenen Kurve für Lösungen von sekundärem Butylalkohol und Wasser. Fig. 12 zeigt den Verlauf der Kurve. Im oberen

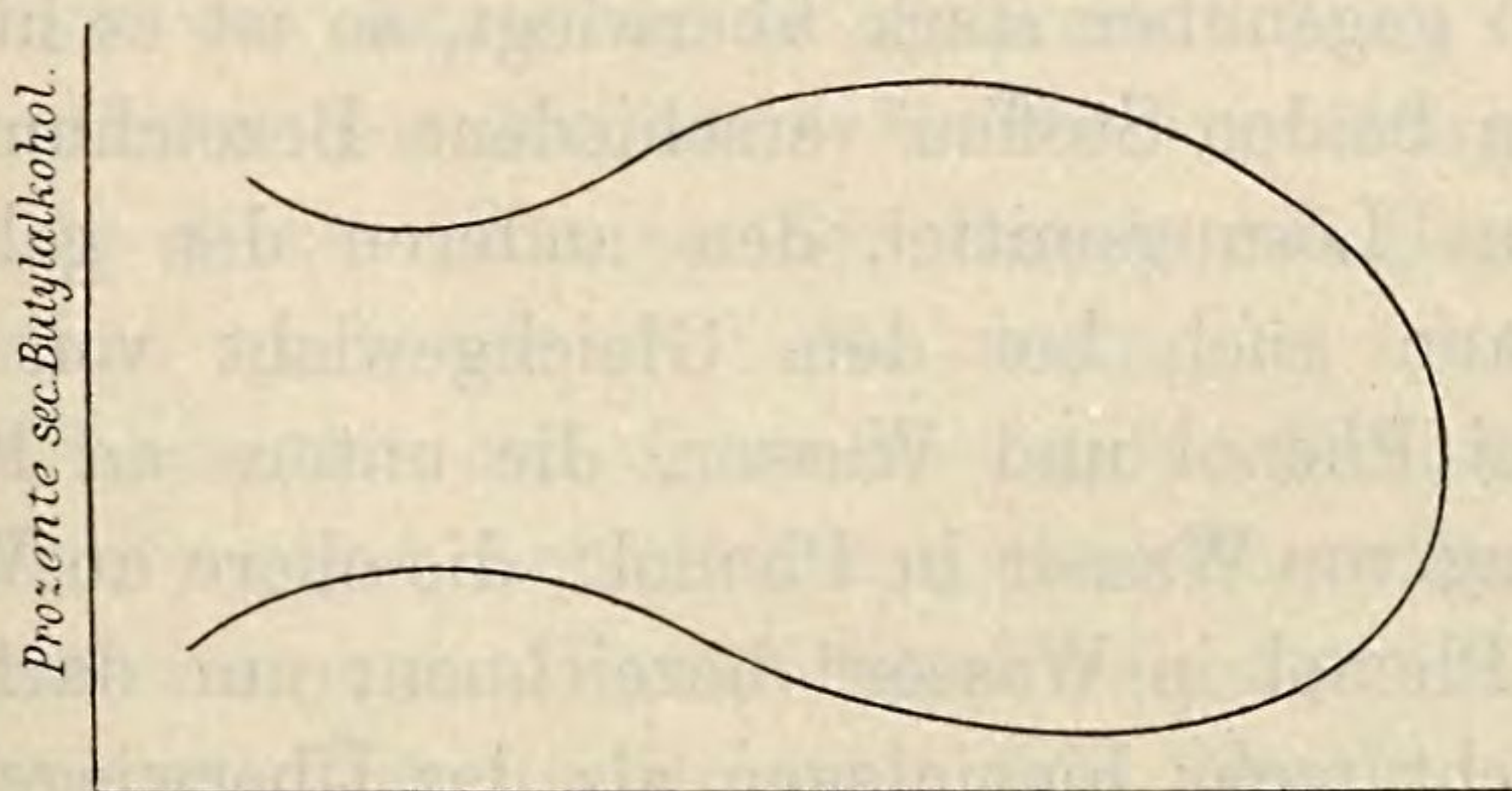


Fig. 12.

Teil gleicht sie ganz der Kurve der übrigen Alkohole und der Ketone, aber unterhalb des Minimums, bez. Maximums zeigt sie noch einmal einen Richtungswechsel, und zwar in beiden Ästen. Dieselben gehen also um so weiter aus einander, je tiefer die Temperatur sinkt. Ich glaube jedoch, dass man dieser ganz vereinzelt dastehenden Beobachtung nicht gar zu viel Gewicht beilegen soll, denn ihre Zuverlässigkeit ist doch nicht so ganz sicher, da sie an einem schwer zu reinigenden Präparat und bei tiefen Temperaturen ausgeführt wurde.

V. Theoretische Betrachtungen.

Giebt es eine zusammenhängende Löslichkeitskurve?

Während Alexejew und die Mehrzahl der Forscher, die sich mit dem Gegenstand beschäftigt haben, ohne weitere Begründung angenommen haben, dass die Daten für die gegenseitige Löslichkeit zweier Flüssigkeiten auf einer zusammenhängenden Kurve liegen, ist in letzterer Zeit von W. D. Bancroft¹⁾ und von Aignan und Dugas²⁾ die Ansicht vertreten worden, dass es sich um zwei Löslichkeitskurven handelt, die sich im kritischen Punkt unter einem Winkel schneiden.

Letztere Anschauung gründet sich auf die Annahme, dass die Löslichkeitskurve eines Körpers *A* in einem anderen Körper *B* prinzipiell verschieden sei von der Löslichkeitskurve von *B* in *A*, dass demnach zwei verschiedene Kurven existieren, die wohl in einem Punkt zusammen treffen, aber nicht in einander übergehen können. Es wird also von der Voraussetzung ausgegangen, dass in einer Lösung zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Stoff ein wesentlicher Unterschied besteht, und dass beide nie ihre Rolle vertauschen können. Die Unterscheidung zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Stoff ist entstanden durch die Betrachtung der verdünnten Lösungen. Da sehr viele Sätze über Lösungen nur dann Geltung haben, wenn der eine Stoff dem anderen gegenüber stark überwiegt, so ist es hier vollkommen gerechtfertigt, den beiden Stoffen verschiedene Bezeichnungen zu geben und den einen das Lösungsmittel, den anderen den gelösten Stoff zu nennen. Man kann auch bei dem Gleichgewicht von zwei flüssigen Schichten, wie bei Phenol und Wasser, die untere an Phenol reichere Lösung als „Lösung von Wasser in Phenol“, die obere an Wasser reichere als „Lösung von Phenol in Wasser“ bezeichnen; nur darf man in diese Bezeichnungen nicht mehr hineinlegen als das Überwiegen der Konzentration des einen Bestandteils. Daraus folgt dann von selbst, dass im Gebiet höherer Konzentrationen eine Unterscheidung zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel nicht mehr berechtigt ist. Zu was für Konsequenzen die Annahme eines prinzipiellen Unterschiedes zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff führt, zeigt unter anderem die von Bancroft¹⁾ geäußerte Ansicht, dass auch zwei vollkommen mischbare Flüssigkeiten eine ganz bestimmte Löslichkeit in einander haben können, wovon man aber natürlich nichts bemerkt.

¹⁾ Journ. of phys. Chemie 1, 143 (1896).

²⁾ Compt. rend. 125, 498 (1897).

Macht man einen derartigen Unterschied nicht, so besteht gar kein Grund, die Löslichkeitskurve nicht als eine einheitliche zusammenhängende Kurve zu betrachten; sie stellt eben das Gleichgewicht zwischen den beiden flüssigen Schichten in seiner Abhängigkeit von der Temperatur dar. Knicke können bei Löslichkeitskurven nur dann vorkommen, wenn eine Phase sich sprungweise mit der Temperatur ändert, oder wenn eine neue Phase auftritt, wie bei der Zersetzung von Hydraten oder in ähnlichen Fällen. In dem vorliegenden Fall tritt aber nichts derartiges ein, alles verläuft vielmehr vollkommen kontinuierlich, und deshalb kann die Kurve im kritischen Lösungspunkt keinen Knick zeigen.

Ebenso wenig wie theoretische Betrachtungen geben die Experimente irgend einen Anhaltspunkt für die Behauptung, dass es sich um zwei unter einem Winkel zusammentreffende Löslichkeitskurven handelt. Gerade in der Nähe des kritischen Punktes verlaufen die Kurven vollkommen regelmässig und nur, wenn man besonders ungünstige Beobachtungen auswählt oder den Thatsachen Gewalt anthut, kann man eine Andeutung eines Knickes finden.

Anwendung der Thermodynamik.

Die Thermodynamik liefert die bekannte Beziehung, dass der Differenzialquotient der Löslichkeit nach der Temperatur das umgekehrte Vorzeichen hat wie die „letzte“ Lösungswärme¹⁾, d. h., die Wärmemenge, welche beim Auflösen der Substanz in ihrer gesättigten Lösung entwickelt wird. Da dieser Satz in der Regel auf Grund von Voraussetzungen abgeleitet wird, die nur für verdünnte Lösungen gelten, so möchte ich hier besonders auf die von van der Waals²⁾, van Deventer³⁾ und Duhem⁴⁾ gegebenen Beweise desselben hinweisen, die von obigen Annahmen frei sind. Ferner lässt sich der Satz aus einem der allgemeinsten und wichtigsten Prinzipie der Physik, dem Prinzip der kleinsten Wirkung⁵⁾, herleiten.

Demnach wird immer, wenn die Löslichkeit mit der Temperatur zunimmt, wie das bei den meisten Substanzen der Fall ist, Wärmeaufnahme bei der Lösung stattfinden, im anderen Fall Wärmeentwicklung;

¹⁾ Vgl. van Deventer und van de Stadt, Zeitschr. für physik. Chemie 9, 45 (1892).

²⁾ Roozeboom, Recueil des trav. chim. des Pays-Bas 5, 343 (1886).

³⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 2, 92 (1888).

⁴⁾ Traité élémentaire de mécanique chimique, S. 181. Paris 1897.

⁵⁾ Helmholtz, Borch.-Crelle Journal 100, 137 und 213, ges. Abh. III, 203 (1886). — Braun, Wied. Ann. 33, 337 (1888).

hat die Löslichkeit irgendwo ein Maximum oder Minimum, so muss in diesem Punkt die letzte Lösungswärme Null werden. Bei der kritischen Lösungstemperatur wird die Tangente der Löslichkeitskurve vertikal, der Differenzialquotient der Löslichkeit nach der Temperatur also unendlich gross. Daraus darf man aber nicht etwa schliessen, dass in diesem Punkt auch die Lösungswärme unendlich werden muss, sie wird im Gegenteil gleich Null; denn das Vermischen von zwei identischen Phasen kann von keiner Wärmetönung begleitet sein.

Für die Änderung der Löslichkeit mit der Temperatur können wir nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik auf einem von van Deventer und van de Stadt¹⁾ angegebenen Weg eine Gleichung finden.

Wir wenden auf das Gleichgewicht zwischen den beiden Schichten die bekannte thermodynamische Beziehung:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T$$

an, worin p den osmotischen Druck, T die Temperatur, s die Entropie und v das Volumen bedeuten soll. Da wir es nach der Phasenregel mit einem vollständig heterogenen Gleichgewicht zu thun haben, ist die Konzentration und folglich auch der osmotische Druck vom Volumen unabhängig; demnach können wir bei konstantem T integrieren und erhalten:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{T} \cdot \frac{-q + pu}{u};$$

q bedeutet hier die „integrale“ Lösungswärme¹⁾, u die Differenz zwischen dem spezifischen Volumen der zu lösenden Flüssigkeit und demjenigen ihrer gesättigten Lösung und demnach pu die beim Lösungsvorgang, wenn er umkehrbar geleitet wird, geleistete osmotische Arbeit.

Hier wie im folgenden soll durch das Symbol des totalen Differenzialquotienten bezeichnet werden, dass die Änderungen unter der Bedingung vor sich gehen, dass die Lösungen gesättigt bleiben.

Der osmotische Druck hängt von der Konzentration und von der Temperatur ab; also ist:

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial c}\right)_T dc + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_c dT,$$

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial c}\right)_T \frac{dc}{dT} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_c.$$

Wird diese Beziehung mit der obigen Gleichung kombiniert, so ergibt sich:

¹⁾ van Deventer und van de Stadt, loc. cit.

$$\frac{dc}{dT} = \frac{-q + pu}{T u} - \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_c}{\left(\frac{\partial p}{\partial c}\right)_T}$$

Durch diese Gleichung ist der Zusammenhang zwischen dem Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit und der Abhängigkeit des osmotischen Druckes von der Konzentration gegeben. Im kritischen Lösungspunkt wird $\frac{dc}{dT}$

$=\infty$, also muss, da der Zähler der rechten Seite immer endlich bleibt, $\left(\frac{\partial p}{\partial c}\right)_T = 0$ werden. Es wird sich weiter unten zeigen, dass hier kein Maximum oder Minimum, sondern ein Inflexionspunkt mit horizontaler Tangente existiert. Zu weiteren Anwendungen der Gleichung wäre eine Kenntnis der auf der rechten Seite stehenden Größen und ihrer Abhängigkeit von der Temperatur erforderlich, welche bis jetzt noch aussteht.

Dagegen lassen sich einige interessante Beziehungen über den Zusammenhang zwischen dem osmotischen Druck und der Konzentration ableiten, wie P. Duhem¹⁾ gezeigt hat. Wir tragen (Fig. 13) die osmotischen Drucke p als Ordinaten, die reziproken Werte γ der Konzentrationen als Abscissen auf und untersuchen nun den Verlauf einer Isotherme für Temperaturen, bei denen eine Koexistenz der zwei flüssigen Schichten möglich ist. Wir gehen von einer sehr verdünnten Lösung aus, die wir allmählich konzentrierter werden lassen. Die Kurve wird zuerst die Form einer gleichseitigen Hyperbel haben, dann, wenn die γ kleiner werden, ist nichts Bestimmtes mehr über ihre Form anzugeben, jedenfalls wird mit abnehmenden γ p zunehmen, sie wird also immer von rechts nach links ansteigen, da im Gebiet der stabilen Zustände der osmotische Druck stets mit der Konzentration wächst. In dem Punkt B soll die zweite flüssige Phase auftreten. Der osmotische Druck derselben muss demjenigen der ersten gleich sein, was sich durch Anwendung des Satzes von der Unmöglichkeit eines perpetuum mobile zweiter Art leicht nachweisen lässt. Der osmotische Druck wird sich nicht ändern, wenn wir noch mehr von dem zweiten Stoff hinzufügen, denn dies beeinflusst nur die Mengen der beiden Phasen, nicht aber ihre Zusammensetzung. Demnach setzt sich von B an die Kurve in einer zur Abscissenaxe parallelen Geraden fort, und zwar bis zu dem

¹⁾ Travaux et mémoires de facultés de Lille. Mémoire XIII. Dissolutions et mélanges, S. 24—47. Lille 1894.

Punkt C , wo die erste Phase eben verschwindet. Von hier an steigt die Kurve wieder von rechts nach links.

Man wird nun annehmen müssen, dass sich die Kurve AB über B hinaus ohne Knick bis zum Punkt C fortsetzen lässt und hier kontinuierlich in die Kurve CD übergeht. Die einfachste Form, die ein derartiges Verbindungsstück annehmen kann, ist eine S -förmige; die ganze Kurve gleicht dann vollkommen der von James Thomson für den kontinuierlichen Übergang zwischen Gas und Flüssigkeit angegebenen Kurve.

Die Analogie geht aber noch weiter. Man kann auch hier den Satz von Cl. Maxwell¹⁾ über die Lage der empirischen Isotherme anwenden. Derselbe lautet bekanntlich: Die oberhalb und unterhalb der empirischen Isotherme liegenden, von dieser und der theoretischen Isotherme begrenzten Flächenräume — in der Figur sind sie schraffiert — sind einander gleich. Es ist das hier nicht so direkt abzuleiten wie bei Flüssigkeit und Dampf, weil die Flächen keine Arbeiten darstellen. Duhem²⁾ hat indes bewiesen, dass man den Satz ohne weiteres auf den vorliegenden Fall übertragen kann. Er hat dabei als Abscissen die Konzentrationen s nach der Definition 2 (Seite 22) genommen, d. h. die Konzentration gleich dem Gewichtsverhältnisse der beiden Bestandteile gesetzt.

In Formeln ausgedrückt, lautet der Maxwellsche Satz:

$$\int_{s_1}^{s_2} p ds = p_1 \cdot (s_2 - s_1),$$

worin p den veränderlichen osmotischen Druck auf der theoretischen Isotherme, p_1 den konstanten osmotischen Druck der gesättigten Lösungen, s_2 bez. s_1 , die Konzentrationen der beiden Schichten bedeutet.

Da $s = \frac{y}{x}$, wenn y und x die Gewichtsmengen der beiden Bestandteile sind, so folgt: $s + 1 = \frac{y + x}{x} = \frac{100}{c} = 100 \gamma$.

Also ist auch: $\int_{\gamma_1}^{\gamma_2} p d\gamma = p_1 \cdot (\gamma_2 - \gamma_1).$

Daraus ergibt sich, dass der Satz von Maxwell auch gilt, wenn man die reziproken Werte der Konzentrationen nach Definition 3 als Abscissen aufträgt.

¹⁾ Nature 11, (1875). — Scientific Papers II, 425.

²⁾ loc. cit. S. 40.

Gehen wir zu den Isothermen für Temperaturen über, die der kritischen Lösungstemperatur näher liegen, so wird die Strecke BC (Fig. 13) immer kleiner, die drei Schnittpunkte der Geraden und der Kurve rücken einander immer näher, bis sie schliesslich im kritischen Punkt zusammenfallen. Wir erhalten also für die verschiedenen Isothermen ein Diagramm, das vollkommen dem bekannten Diagramm von van der Waals¹⁾ für die Kohlensäure gleicht. Da auch die Kurve für die Lösungen im kritischen Punkt einen Inflexionspunkt mit horizontaler Tangente besitzt, so ist die Lage desselben ebenfalls durch die Bedingungen gegeben, dass:

$$\frac{\partial p}{\partial \gamma} = 0 \text{ und } \frac{\partial^2 p}{\partial \gamma^2} = 0.$$

Dass die erste dieser beiden Gleichungen erfüllt sein muss, habe ich S. 41 auf anderem Wege abgeleitet.

Die Verhältnisse sind natürlich ganz die gleichen, wenn eine untere kritische Temperatur existiert, nur wird dann die kritische Isotherme unterhalb der Isothermen liegen, welche eine S-förmige Form haben, und das Bild der Kurven wird etwa wie Fig. 14 aussehen. Wenn die

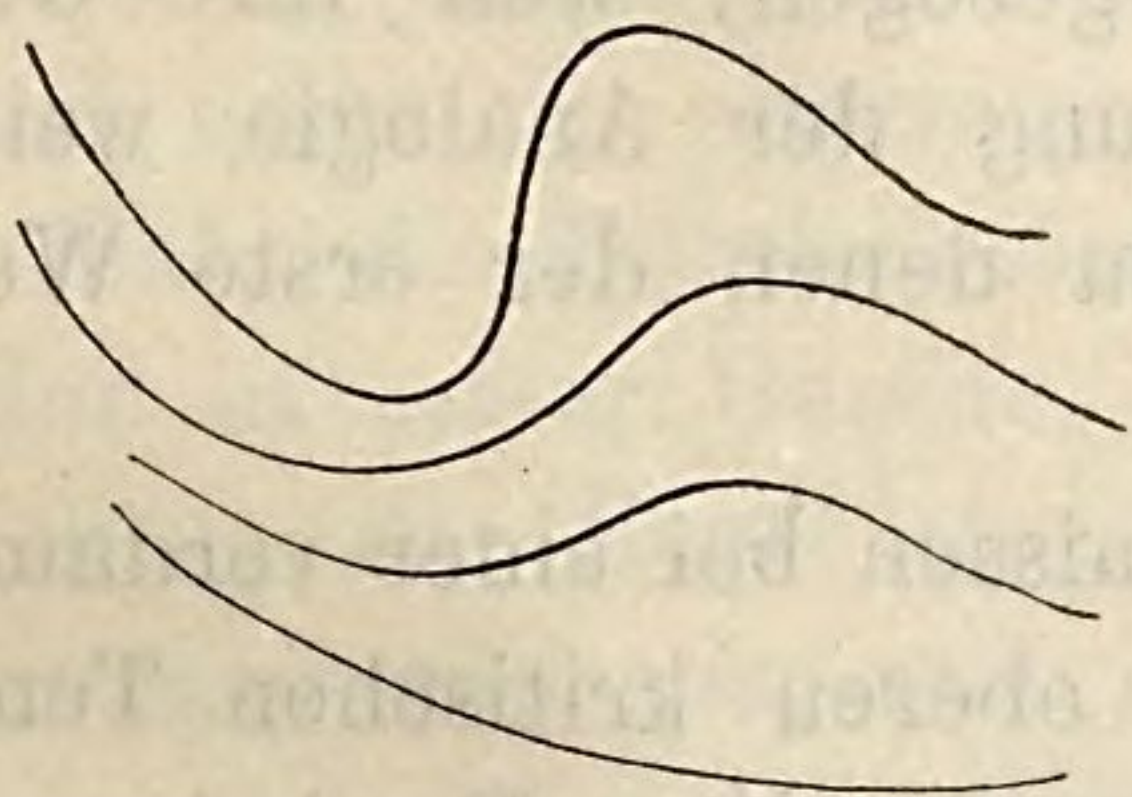


Fig. 14.

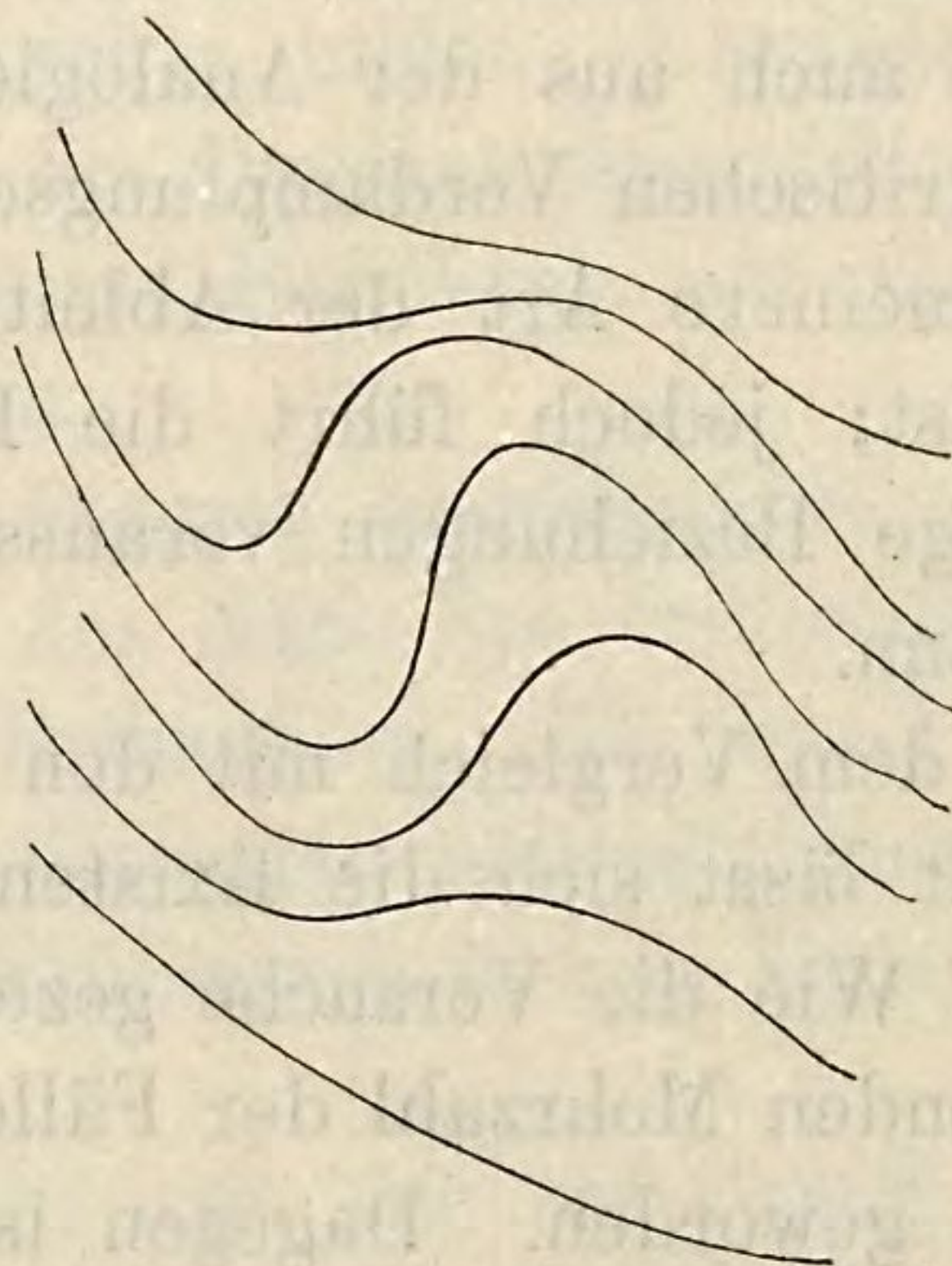


Fig. 15.

oben ausgesprochene Vermutung zutrifft, dass bei der gleichen Substanz sowohl ein oberer als ein unterer kritischer Punkt existiert, so erhalten wir ein Diagramm von der in Fig. 15 dargestellten Form.

¹⁾ Kontinuität, Tafel II.

Ganz ähnliche Verhältnisse bestehen für den Partialdruck der einen der beiden Flüssigkeiten in seiner Abhängigkeit von der Konzentration, wie vor kurzem W. Ostwald¹⁾ gezeigt hat. Man kann dies auch aus den Beziehungen zwischen dem Dampfdruck und dem osmotischen Druck ableiten. Über den Verlauf der Kurve wäre im allgemeinen nur das zu wiederholen, was ich für den osmotischen Druck ausgeführt habe. Aber der Satz von Maxwell über die Lage der empirischen Isotherme gilt hier nicht mehr.

Ostwald hat aus diesen Betrachtungen den interessanten Satz abgeleitet, dass zwei Flüssigkeiten dann mit einander vollkommen mischbar sind, wenn der Partialdruck der einen überall mit ihrer Konzentration steigt. Aus den vorausgegangenen Darlegungen über den osmotischen Druck folgt, dass für letzteren das gleiche gilt. Daraus ergibt sich folgende allgemeine Bedingung für die Mischbarkeit von zwei Flüssigkeiten: Nimmt der osmotische Druck oder der Partialdruck der einen Flüssigkeit irgendwo mit ihrer Konzentration ab, so tritt eine Trennung in zwei Schichten ein; nehmen dagegen diese beiden Grössen immer mit der Konzentration zu, so bleibt die Lösung stets homogen.

VI. Anwendung der Analogie mit den kritischen Erscheinungen.

Der soeben beschriebene Verlauf der Kurve, welche den Zusammenhang zwischen dem osmotischen Druck und der Konzentration darstellt, lässt sich auch aus der Analogie der kritischen Lösungserscheinungen mit den kritischen Verdampfungserscheinungen vorhersehen²⁾. Ich habe die allgemeinere Art der Ableitung vorgezogen, weil ihre Grundlage sicherer ist; jedoch führt die Betrachtung der Analogie weiter und lässt einige Beziehungen voraussehen, zu denen der erste Weg nicht führen kann.

Aus dem Vergleich mit den Verhältnissen bei einer verdampfenden Flüssigkeit lässt sich die Existenz einer oberen kritischen Temperatur ableiten. Wie die Versuche gezeigt haben, ist diese Erscheinung in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle gefunden und in den anderen wahrscheinlich geworden. Dagegen ist die Existenz einer unteren kritischen Temperatur nach der Analogie nicht vor auszusehen. Für das Maximum der Konzentration im oberen Zweig, das manche Kurven zeigen, könnte man allenfalls im Dichtemaximum des Wassers ein Analogon suchen,

¹⁾ Wied. Ann. 63, 336 (1897).

²⁾ Vergl. Ramsay, Zeitschr. f. physik. Chemie 7, 511 (1891).

doch ist diese Analogie jedenfalls zweifelhaft; dagegen finden wir nichts, das dem Minimum im anderen Zweig entspricht. Es ist möglich, dass diese Erscheinungen, die sich der Analogie nicht fügen, auf eine Änderung des Molekularzustandes, wie Polymerisation oder Hydratation zurückzuführen sind. Solange es jedoch nicht gelingt, die Existenz von Hydraten oder Molekularkomplexen auf einem anderen Weg nachzuweisen, ist eine Prüfung derartiger Hypothesen durch die Erfahrung nicht möglich.

Jedenfalls kann kein Zweifel darüber sein, dass wenigstens bei Temperaturen in der Nähe der oberen kritischen Lösungstemperatur eine vollkommene Analogie mit den kritischen Verdampfungserscheinungen besteht, und daher scheint es wichtig zu prüfen, ob sich nicht auch quantitative Gesetze, die beim Studium der letzteren gefunden worden sind, auf den kritischen Lösungspunkt übertragen lassen.

Das Gesetz des geraden Durchmessers.

Cailletet und Mathias¹⁾ haben gezeigt, dass für die Kurven, welche die Dichte einer Flüssigkeit und ihres gesättigten Dampfes in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur darstellen, folgender Satz gilt: Verbindet man die Mittelpunkte der zwischen den beiden Kurvenästen gelegenen Stücke der Ordinaten, so erhält man eine Gerade. Es fragt sich, ob dieses Gesetz sich auch auf den Fall der gegenseitig löslichen Flüssigkeiten übertragen lässt. Ist dies der Fall, so müssen die oben mitgeteilten Kurven ebenfalls einen geraden Durchmesser haben, da die Konzentration das Analogon in der Dichte bildet. Alexejew ist es bereits aufgefallen, dass die Gleichung des Durchmessers sich derjenigen einer Geraden nähert; doch hat er diese Beziehung nur für approximativ und nicht für allgemein gehalten.

Ich habe die Durchmesser in die Figuren eingezeichnet. Wie man sieht, sind es lauter Gerade, nur in der Nähe des kritischen Punktes zeigt sich in der Regel eine kleine Krümmung. Da jedoch hier die Bestimmungen ungenau, und die Abweichungen unregelmässig sind, so ist es sehr wahrscheinlich, dass diese Krümmung in den Versuchsfehlern ihren Grund hat.

Die Beziehung ist von Wichtigkeit, weil sich auf Grund derselben die kritische Konzentration genau ermitteln lässt, deren Grösse auf andere Weise nur sehr ungenau festgestellt werden kann. Der Durchmesser muss die Kurve im kritischen Punkt schneiden, weil hier beide

¹⁾ Journal de physique (II) 5, 560 (1886).

Konzentrationen zusammenfallen; die Ordinate des Schnittpunkts ist also die kritische Konzentration.

In Formeln ausgedrückt, lautet das Gesetz, wenn c_1 und c_2 die beiden zu der gleichen Temperatur t gehörigen Konzentrationen, A und B Konstante sind:

$$c_1 + c_2 = A + Bt.$$

Wenn wir die kritische Konzentration mit c_k und die kritische Temperatur mit t_k bezeichnen, so ist:

$$2 c_k = A + Bt_k.$$

Die genauere Prüfung des Gesetzes aus dem vorliegenden Versuchsmaterial habe ich mittelst dieser Formeln vorgenommen. Die kritischen Konzentrationen und Temperaturen sind auf graphischem Wege bestimmt durch Verlängerung des Durchmessers. Die Werte der einzelnen Konzentrationen sind durch graphische Interpolation ermittelt. Aus den kritischen Daten und dem zu irgend einer Temperatur gehörigen Wertepaar c_1 und c_2 ist dann A und B berechnet worden. Daraus lässt sich dann wieder $c_1 + c_2$ für eine beliebige Temperatur berechnen.

In den nachfolgenden Tabellen stehen in der ersten Spalte die Temperaturen, in der zweiten und dritten die zugehörigen Konzentrationen, in der vierten die Summe derselben, in der fünften der aus der Gleichung des geraden Durchmessers berechnete Wert dieser Summe. Die letzten Daten sind die kritischen. Der Wert von $c_1 + c_2$ der neben letzteren zur Berechnung von A und B gedient hat, ist eingeklammert.

Die Übereinstimmung der berechneten mit den beobachteten Werten ist in allen Fällen so gut, als man erwarten kann; das Gesetz des geraden Durchmessers wird also für Flüssigkeitspaare mit einer oberen kritischen Lösungstemperatur durch das Experiment bestätigt.

1. Phenol und Wasser.

$$A = 83.62 \quad B = -0.167$$

2. Propionitril und Wasser.

$$A = 106.42 \quad B = -0.087$$

t	c_1	c_2	$c_1 + c_2$ beob.	$c_1 + c_2$ ber.	t	c_1	c_2	$c_1 + c_2$ beob.	$c_1 + c_2$ ber.
20	8.5	72.2	80.7	80.3	40	10.7	92.1	102.8	102.9
30	8.7	69.9	78.6	(78.6)	50	11.6	90.5	102.1	102.1
40	9.7	66.8	76.5	76.9	60	12.7	88.5	101.2	(101.2)
50	12.0	62.7	74.7	75.3	70	13.2	86.1	99.3	100.3
55	14.2	60.0	74.2	74.4	80	14.9	83.4	98.3	99.5
60	17.5	56.2	73.7	73.6	90	17.6	80.2	97.8	98.6
65	22.7	49.7	72.4	72.8	95	19.6	78.0	97.6	98.2
68.4	36.1		72.2	(72.2)	100	22.4	75.5	97.9	97.7
					105	26.0	72.1	98.1	97.3
					110	32.0	66.5	98.5	96.8
					113.1	48.3		96.6	(96.6)

3. Furfurol und Wasser.

$$A = 101.9 \quad B = 0$$

t	c_1	c_2	$c_1 + c_2$ beob.	$c_1 + c_2$ ber.
40	8.2	93.7	101.9	102.0
50	8.6	93.0	101.6	102.0
60	9.2	92.0	101.2	102.0
70	10.8	90.7	101.5	102.0
80	13.0	89.0	102.0	(102.0)
90	15.5	86.6	102.1	102.0
100	18.9	83.5	102.4	102.0
110	24.0	78.5	102.5	102.0
115	28.0	74.6	102.6	102.0
120	34.4	68.1	102.5	102.0
122.7	51.0		102.0	(102.0)

4. Acetylaceton und Wasser.

$$A = 110.65 \quad B = + 0.027$$

t	c_1	c_2	$c_1 + c_2$ beob.	$c_1 + c_2$ ber.
30	15.4	95.1	110.5	111.5
40	17.4	93.8	111.2	111.7
50	20.0	92.0	112.0	(112.0)
60	23.1	89.4	112.5	112.3
70	27.0	85.8	112.8	112.5
75	30.0	83.1	113.1	112.7
80	34.0	78.8	112.8	112.8
87.7	56.5		113.0	(113.0)

5. Isobuttersäure und Wasser.

$$A = 95.77 \quad B = - 0.938$$

t	c_1	c_2	$c_1 + c_2$ beob.	$c_1 + c_2$ ber.
5	16.4	73.7	90.1	91.1
10	17.5	68.5	86.0	86.4
15	19.4	62.3	81.7	(81.7)
20	22.6	53.9	76.5	77.0
22	25.8	49.6	75.4	75.1
24.7	36.3		72.6	(72.6)

6. Hexan und Methylalkohol.

$$A = 118.43 \quad B = + 0.455$$

t	c_1	c_2	$c_1 + c_2$ beob.	$c_1 + c_2$ ber.
10	26.5	96.8	123.3	123.0
20	31.6	95.9	127.5	127.5
25	34.7	95.1	129.8	(129.8)
30	38.3	93.7	132.0	132.1
35	43.6	91.2	134.8	134.3
40	52.7	85.5	138.2	136.6
42.6	68.9		137.8	(137.8)

7. Schwefelkohlenstoff und Methylalkohol.

$$A = 135.32 \quad B = + 0.634$$

t	c_1	c_2	$c_1 + c_2$ beob.	$c_1 + c_2$ ber.
10	45.1	98.3	143.4	141.7
20	50.8	97.2	148.0	(148.0)
25	54.2	96.4	150.6	151.2
30	58.4	95.5	153.9	153.3
35	64.0	93.5	157.5	157.5
40.5	80.5		161.0	(161.0)

8. Resorcin und Benzol.

$$A = 82.56 \quad B = + 0.02.$$

t	c_1	c_2	$c_1 + c_2$ beob.	$c_1 + c_2$ ber.
60	4.8	79.4	84.2	83.8
70	6.6	77.5	84.1	84.0
80	9.2	75.0	84.2	(84.2)
90	13.0	71.3	84.3	84.4
100	19.5	65.7	85.2	84.6
105	24.6	60.7	85.3	84.7
109.3	42.4		84.8	(84.8)

9. Methyläthylketon und Wasser.

$$A = 119.08 \quad B = - 0.202$$

t	c_1	c_2	$c_1 + c_2$ beob.	$c_1 + c_2$ ber.
- 10	34.5	89.7	124.2	121.1
+ 10	26.1	90.0	116.1	117.1
30	21.9	89.9	111.8	113.2
50	17.5	89.0	106.5	109.2
70	16.2	85.7	101.9	104.9
90	16.1	84.8	100.9	(100.9)
110	17.7	80.0	97.7	96.9
130	21.8	71.9	93.7	92.8
140	26.0	64.0	90.0	90.8
151.8	44.2		88.4	(88.4)

10. Anilin und Wasser.

(Nach Alexejew)

$$A = 99.7 \quad B = - 0.02$$

t	c_1	c_2	$c_1 + c_2$ beob.	$c_1 + c_2$ ber.
20	3.2	95.0	98.2	99.3
40	3.4	94.7	98.1	98.9
60	3.9	94.2	98.1	98.5
80	5.0	93.1	98.1	98.1
100	6.5	91.3	97.8	97.7
120	9.1	88.2	97.3	(97.3)
130	11.0	86.1	97.1	97.1
140	13.6	83.1	96.7	96.9
150	17.5	78.9	96.4	96.7
160	25.3	70.5	95.8	96.5
165	48.2		96.4	(96.4)

Durch diesen Satz ist ein Zusammenhang gegeben zwischen den Konzentrationen der oberen und der unteren Schicht; die eine lässt sich aus der anderen berechnen, wenn A und B bekannt sind.

Bei Flüssigkeitspaaren mit einer unteren Mischungstemperatur ist dagegen der Durchmesser im allgemeinen nicht gerade. Bei Collidin und Wasser wenigstens zeigt er eine sehr merkliche Krümmung, wie aus Fig. 11, S. 34 hervorgeht. Da hier die Analogie mit den Verdampfungserscheinungen fehlt, war die Giltigkeit des Gesetzes von vornherein nicht zu erwarten.

Das Gesetz der thermodynamischen Übereinstimmung.

Aus der Analogie der Lösungserscheinungen mit den kritischen kann man schliessen, dass der Satz der übereinstimmenden Zustände von van der Waals für sich gegenseitig lösende Flüssigkeiten Geltung hat. Natanson¹⁾ hat eine Prüfung dieses Satzes mittels der Daten Alexejews vorgenommen und denselben gut bestätigt gefunden. Van der Waals²⁾ hat dann gezeigt, dass seine Molekulartheorie eines Gemisches zu dem Resultat führt, dass die Löslichkeitskurven den Kurven, welche die Beziehungen zwischen Dichte und Temperatur bei einem einheitlichen Stoff darstellen, sehr ähnlich sind, wobei unter Löslichkeit die in der Volumeneinheit enthaltene Menge des einen Stoffes zu verstehen ist; daraus folgt dann, dass das Theorem der übereinstimmenden Zustände auch auf den Fall von zwei sich gegenseitig lösenden Flüssigkeiten übertragbar ist, und zwar wird die Übereinstimmung um so grösser, je verschiedener die Molekularvolumina der reinen Stoffe sind.

Der Satz von van der Waals lautet bekanntlich: Wenn man Volumen, Druck und Temperatur eines Körpers durch das Verhältniss zum kritischen Volumen, Druck und Temperatur ausdrückt, so wird die Zustandsgleichung für alle Körper identisch³⁾.

Auf den Fall der gegenseitig löslichen Flüssigkeiten kann man den Satz übertragen, wenn man statt des Druckes den osmotischen Druck und statt des Volumens den reziproken Wert der Konzentration des einen Bestandtheils einsetzt. Da über den osmotischen Druck der konzentrierten Lösungen nicht viel bekannt ist, können wir nur eine der vielen Konsequenzen der Theorie, nämlich die Übereinstimmung der Beziehung zwischen der Konzentration der gesättigten Lösung und der

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 9, 26 (1892).

²⁾ Verslagen en Mededeelingen der kon. Akad. van Wetensch. 3. reeks 9, 346. Amsterdam 1892.

³⁾ Kontinuität, S. 127.

Temperatur, an der Erfahrung prüfen. Der Satz der thermodynamischen Übereinstimmung verlangt dann, dass, wenn bei zwei gesättigten Lösungen verschiedener Flüssigkeiten die absolute Temperatur den gleichen Bruchteil der absoluten kritischen Lösungstemperatur beträgt, die Konzentrationen der Lösungen gleiche Teile ihrer kritischen Konzentrationen sind¹⁾.

Diesen Satz hat Natanson²⁾ geprüft; die Konzentration setzte er dabei, wie auch van der Waals, gleich der in der Volumeneinheit enthaltenen Gewichtsmenge des einen Bestandteils. Da die spezifischen Volumina der Lösungen nicht genau bekannt sind, so hilft er sich mit der Annahme, dass sich das Volumen einer Lösung additiv aus demjenigen ihrer Komponenten ergibt, oder mit anderen Worten, dass beim Vermischen von zwei Flüssigkeiten keine Änderung des Volumens eintritt. Indem er dann die bekannten Ausdehnungskoeffizienten der reinen Flüssigkeiten benützt, um deren spezifische Volumina bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen, kann er aus diesen und dem bekannten Gewichtsverhältnis der Bestandteile das spezifische Volumen der Lösung berechnen. Bekanntlich ist aber die Volumenänderung, welche beim Vermischen von zwei Flüssigkeiten eintritt, im allgemeinen durchaus nicht zu vernachlässigen, und demnach stellen diese Rechnungen jedenfalls nur eine Annäherung dar.

Da die Ermittlung der räumlichen Konzentrationen nicht genau möglich ist, habe ich zunächst untersucht, ob das Gesetz gilt, wenn man unter Konzentration die Gewichtsprocente des einen Bestandteils versteht. Vom theoretischen Standpunkt aus ist es bis jetzt nicht möglich gewesen, zu entscheiden, welche Grösse bei konzentrierten Lösungen als analog der Konzentration eines Gases, d. h. dem reziproken Wert seines spezifischen Volumens zu betrachten ist, ob die in der Volumeneinheit oder die in der Gewichtseinheit enthaltene Quantität des einen Bestandteils. Die letztere Grösse ist direkt bekannt, und demnach eine Vergleichung sofort möglich.

Es ist aber auch denkbar, dass die Übereinstimmung der Kurven nur dann besteht, wenn man nach räumlichen Konzentrationen rechnet, und vollkommen verwischt wird, wenn man die Konzentration nach dem Gewicht definiert; deshalb ist es jedenfalls notwendig, die Rechnung auch mit räumlichen Konzentrationen durchzuführen. Dies ist nun direkt nicht möglich, solange nicht für die betreffenden Lösungen Bestimmungen über die Änderung des spezifischen Volumens mit der Kon-

¹⁾ van der Waals, Kontinuität, S. 128.

²⁾ loc. cit.

zentration sowohl als der Temperatur vorliegen. Auch für die reinen Flüssigkeiten sind die Ausdehnungskoeffizienten zum grossen Teil nicht bekannt, und demnach ist auch eine annähernde Rechnung in der Art, wie es von Natanson geschehen ist, nicht ausführbar.

Trotzdem lässt sich eine Methode finden, den Satz der thermodynamischen Übereinstimmung mit Beziehung auf die räumliche Konzentration zu prüfen, ohne dass dazu eine Kenntnis des Volumens erforderlich ist.

Es sei v_1 das spezifische Volumen der einen Schicht, x_1 , bez. y_1 die in der Gewichtseinheit derselben enthaltene Menge des ersten bez. zweiten Stoffes. Die entsprechenden Grössen für die zweite Schicht seien v_2 , x_2 , y_2 ; im kritischen Lösungspunkt sollen dieselben die Werte v_k , x_k , y_k annehmen. Es muss dann nach der Theorie:

$$\frac{\frac{x_1}{v_1}}{\frac{x_k}{v_k}} = m,$$

wobei m für alle Substanzen bei gleichen reduzierten Temperaturen, d. h. bei den absoluten Temperaturen, die gleiche Bruchteile der absoluten kritischen Lösungstemperatur sind, den gleichen Wert hat.

Wir können in Bezug auf den zweiten Stoff eine ähnliche Gleichung aufstellen. Es ist ja ganz beliebig, welchen von den beiden Bestandteilen der Lösung wir als den gelösten betrachten. Demnach können wir auch die Schicht 1 mit der flüssigen Phase vergleichen; unter Konzentration müssen wir aber dann die in der Volumeneinheit enthaltene Quantität des zweiten Körpers verstehen. Daraus folgt:

$$\frac{\frac{y_1}{v_1}}{\frac{y_k}{v_k}} = n,$$

wobei für n das gleiche gilt, wie oben für m .

Durch Division dieser beiden Gleichungen ergibt sich sofort:

$$\frac{x_1}{y_1} \cdot \frac{y_k}{x_k} = \frac{m}{n},$$

oder wenn wir wie im vorausgehenden:

$$\frac{x_1}{x_1 + y_1} 100 = c_1 \quad \frac{x_2}{x_2 + y_2} 100 = c_2 \quad \frac{x_k}{x_k + y_k} 100 = c_k \text{ setzen,}$$

$$\frac{c_1}{100 - c_1} \cdot \frac{100 - c_k}{c_k} = \frac{m}{n}.$$

In gleicher Weise lässt sich ableiten, dass:

$$\frac{c_2}{100 - c_2} \cdot \frac{100 - c_k}{c_k} = \frac{m}{n}.$$

Da $\frac{m}{n}$ für alle Substanzen bei gleichen reduzierten Temperaturen den gleichen Wert hat, so gilt dasselbe für die linken Seiten der beiden vorausgehenden Gleichungen. — Diese Beziehung besteht übrigens für jede Definition der Konzentration.

In den folgenden Tabellen sind für die gleichen reduzierten Temperaturen die entsprechenden Daten, wie sie sich aus den Löslichkeitsbestimmungen an den verschiedenen Flüssigkeitspaaren ergeben, mitgeteilt. Zuerst stehen die Werte der Temperatur und Konzentration für die reduzierte Temperatur 1, d. h. die kritischen Daten; die kritischen Konzentrationen sind mittels des Satzes vom geraden Durchmesser auf graphischem Wege bestimmt. Dann folgen die Werte für verschiedene reduzierte Temperaturen: In der ersten Spalte sind die Temperaturen in gewöhnlichem Mass angeführt, in der zweiten und dritten die durch graphische Interpolation ermittelten Konzentrationen der beiden Schichten, ausgedrückt durch die Gewichtsprocente des eines Bestandteils, in der vierten und fünften das Verhältnis derselben zu der kritischen Konzentration, also die Grössen, die für gleiche reduzierte Temperaturen konstant sein müssen, wenn der Satz der thermodynamischen Übereinstimmung für die nach dem Gewicht definierte Konzentration Geltung hat; in den letzten beiden Spalten stehen die Grössen $\frac{c_1}{100 - c_1} \cdot \frac{100 - c_k}{c_k}$ und $\frac{c_2}{100 - c_2} \cdot \frac{100 - c_k}{c_k}$, welche nach der Theorie den gleichen Wert für alle Stoffe haben müssen, wenn man irgend eine Definition der Konzentration, also auch wenn man die räumliche Konzentration der Rechnung zu Grunde legt. Ausser meinen eigenen Messungen habe ich die Bestimmungen Alexejews am Anilin und Isobutylalkohol und diejenigen von Schreinemakers aus Bernsteinsäurenitril berechnet. Da letztere in Molekularprozenten mitgeteilt sind, mussten sie, um mit den übrigen Daten vergleichbar zu sein, erst in Gewichtsprocente umgerechnet werden.

Die Abweichungen in den vier letzten Vertikalreihen, die der Theorie nach konstante Werte enthalten sollten, sind bedeutend. Nur in einer Spalte zeigt sich die Forderung der Theorie mit ziemlicher Annäherung erfüllt, nämlich in derjenigen, welche die Werte von $\frac{c_2}{c_k}$ enthält. Sieht man von den Daten für die beiden methylalkoholischen

1. Kritische Daten.

1. Reduzierte Temperatur.

	Kritische Temperatur	Kritische Konzentration
1. Phenol und Wasser	68.4	36.1
2. Propionitril und Wasser	113.1	48.3
3. Furfurol und Wasser	122.7	51.0
4. Acetylaceton und Wasser	87.7	56.5
5. Isobuttersäure und Wasser	24.7	36.3
6. Hexan und Methylalkohol	42.6	68.9
7. Schwefelkohlenstoff und Methylalkohol	40.5	80.5
8. Resorcin und Benzol	109.3	42.4
9. Methyläthylketon und Wasser	151.8	44.2
10. Bernsteinsäurenitril und Wasser	55.4	51.0
11. Anilin und Wasser	165.0	48.2
12. Isobutylalkohol und Wasser	130.8	35.8

2. Reduzierte Temperatur 0.99.

	t	c_1	c_2	$\frac{c_1}{c_k}$	$\frac{c_2}{c_k}$	$\frac{100-c_k}{c_1-c_1}$	$\frac{100-c_k}{c_2-c_2}$
1. Phenol mit Wasser	65	22.7	49.7	0.63	1.38	0.52	1.75
2. Propionitril und Wasser	109.2	30.7	68.0	0.64	1.41	0.47	2.27
3. Furfurol und Wasser	118.7	32.2	70.4	0.63	1.38	0.46	2.28
4. Acetylaceton und Wasser	84.1	38.6	72.2	0.68	1.28	0.48	2.00
5. Isobuttersäure und Wasser	21.7	24.7	50.4	0.68	1.39	0.57	1.78
6. Hexan und Methylalkohol	39.4	52.0	86.5	0.75	1.26	0.49	2.89
7. Schwefelkohlenstoff u. Methylalkohol	37.3	67.9	91.4	0.84	1.13	0.51	2.57
8. Resorcin und Benzol	105.5	25.6	60.0	0.60	1.42	0.47	2.04
9. Methyläthylketon und Wasser	147.6	32.2	54.9	0.73	1.25	0.59	1.54
10. Bernsteinsäurenitril und Wasser	52.2	30.3	72.3	0.59	1.42	0.42	2.51
11. Anilin und Wasser	160.6	26.2	69.6	0.54	1.44	0.38	2.46
12. Isobutylalkohol und Wasser	126.7	18.5	54.2	0.52	1.51	0.47	2.45

3. Reduzierte Temperatur 0.98.

1. Phenol und Wasser	61.6	18.8	54.5	0.52	1.51	0.41	2.12
2. Propionitril und Wasser	105.4	26.4	71.9	0.55	1.49	0.38	2.74
3. Furfurol und Wasser	114.8	27.8	74.7	0.54	1.46	0.38	2.84
4. Acetylaceton und Wasser	80.4	34.4	78.3	0.61	1.38	0.40	2.20
5. Isobuttersäure und Wasser	18.7	21.2	56.4	0.58	1.55	0.47	2.27
6. Hexan und Methylalkohol	36.2	45.3	90.6	0.65	1.31	0.37	4.35
7. Schwefelkohlenstoff u. Methylalkohol	34.2	62.7	93.8	0.78	1.16	0.41	3.66
8. Resorcin und Benzol	101.7	20.9	64.3	0.49	1.52	0.36	2.45
9. Methyläthylketon und Wasser	143.3	28.4	60.5	0.64	1.37	0.50	1.94
10. Bernsteinsäurenitril und Wasser	48.8	25.4	76.6	0.50	1.50	0.33	3.14
11. Anilin und Wasser	156.2	21.7	74.7	0.45	1.55	0.30	3.17
12. Isobutylalkohol und Wasser	122.7	15.2	59.0	0.43	1.65	0.37	2.98

	t	c_1	c_2	$\frac{c_1}{c_k}$	$\frac{c_2}{c_k}$	$\frac{100-c_k}{100-c_1} \cdot \frac{c_k}{c_k}$	$\frac{100-c_k}{100-c_2} \cdot \frac{c_k}{c_k}$
--	-----	-------	-------	-------------------	-------------------	---	---

4. Reduzierte Temperatur 0.96.

1. Phenol und Wasser	54.8	14.2	60.0	0.39	1.67	0.29	2.6
2. Propionitril und Wasser	97.7	21.0	76.7	0.43	1.59	0.28	3.5
3. Furfurol und Wasser	106.8	22.1	80.4	0.43	1.58	0.27	3.9
4. Acetylaceton und Wasser	73.2	28.8	84.3	0.51	1.49	0.36	4.1
5. Isobuttersäure und Wasser	12.8	18.4	65.2	0.51	1.80	0.40	3.3
6. Hexan und Methylalkohol	29.9	38.4	93.7	0.56	1.36	0.28	6.7
7. Schwefelkohlenstoff u. Methylalkohol	27.9	56.4	95.9	0.70	1.19	0.31	5.7
8. Resorcin und Benzol	94.0	15.1	69.4	0.36	1.64	0.24	3.1
9. Methyläthylketon und Wasser	134.8	23.4	68.7	0.53	1.55	0.39	2.8
10. Bernsteinsäurenitril und Wasser	43.3	20.7	82.1	0.41	1.61	0.25	4.6
11. Anilin und Wasser	147.5	16.3	80.1	0.34	1.66	0.21	4.3
12. Isobutylalkohol und Wasser	114.6	12.3	64.7	0.34	1.81	0.29	3.8

5. Reduzierte Temperatur 0.94.

1. Phenol und Wasser	47.9	11.4	63.6	0.32	1.76	0.23	3.1
2. Propionitril und Wasser	89.9	17.6	80.2	0.36	1.66	0.23	4.3
3. Furfurol und Wasser	98.9	18.4	83.9	0.36	1.64	0.22	5.0
4. Acetylaceton und Wasser	66.0	25.4	87.4	0.45	1.54	0.26	5.3
5. Isobuttersäure und Wasser	6.8	16.8	71.8	0.46	1.98	0.35	4.5
6. Hexan und Methylalkohol	23.6	33.7	95.5	0.49	1.39	0.23	9.6
7. Schwefelkohlenstoff u. Methylalkohol	21.6	51.8	97.1	0.64	1.21	0.26	8.1
8. Resorcin und Benzol	86.6	11.5	72.7	0.27	1.71	0.18	3.6
9. Methyläthylketon und Wasser	126.3	20.7	73.8	0.47	1.68	0.33	3.6
10. Bernsteinsäurenitril und Wasser	35.7	16.2	86.8	0.32	1.70	0.19	6.6
11. Anilin und Wasser	138.7	13.2	83.6	0.27	1.73	0.16	5.5
12. Isobutylalkohol und Wasser	—	—	—	—	—	—	—

6. Reduzierte Temperatur 0.90.

1. Phenol und Wasser	34.3	9.1	68.7	0.25	1.90	0.18	3.9
2. Propionitril und Wasser	74.5	13.8	85.0	0.29	1.76	0.17	6.1
3. Furfurol und Wasser	83.0	13.7	88.2	0.27	1.73	0.15	7.2
4. Acetylaceton und Wasser	51.6	20.6	91.6	0.36	1.62	0.20	8.4
5. Isobuttersäure und Wasser	—	—	—	—	—	—	—
6. Hexan und Methylalkohol	11.0	26.9	96.4	0.39	1.40	0.17	12.1
7. Schwefelkohlenstoff u. Methylalkohol	9.1	44.7	98.4	0.55	1.22	0.20	14.9
8. Resorcin und Benzol	71.1	6.8	77.4	0.16	1.82	0.10	4.6
9. Methyläthylketon und Wasser	109.3	17.4	80.4	0.39	1.82	0.26	5.2
10. Bernsteinsäurenitril und Wasser	22.6	11.3	91.0	0.22	1.78	0.12	9.7
11. Anilin und Wasser	121.2	9.4	88.0	0.19	1.83	0.11	7.9
12. Isobutylalkohol und Wasser	—	—	—	—	—	—	—

Lösungen ab, so kann man die Übereinstimmung als einigermaßen befriedigend betrachten. Bei den Flüssigkeitspaaren, deren einer Bestandteil das Wasser ist, sind mit c_2 die Konzentrationen derjenigen Schicht bezeichnet, welche das Wasser in geringerer Menge enthält. Es ist möglich, dass in der anderen Schicht irgend welche Abnormitäten, wie Ände-

	t	c_1	c_2	$\frac{c_1}{c_k}$	$\frac{c_2}{c_k}$	$\frac{100-c_k}{c_1} \cdot \frac{c_k}{100-c_1}$	$\frac{100-c_k}{c_2} \cdot \frac{c_k}{100-c_2}$
--	-----	-------	-------	-------------------	-------------------	---	---

7. Reduzierte Temperatur 0.85.

1. Phenol und Wasser	17.2	8.4	72.8	0.23	2.02	0.16	4.7
2. Propionitril und Wasser	55.2	12.0	89.4	0.25	1.85	0.15	9.0
3. Furfurol und Wasser	63.0	9.7	91.6	0.19	1.80	0.10	10.5
4. Acetylaceton und Wasser	33.6	16.1	94.7	0.28	1.67	0.15	13.7
5. Isobuttersäure und Wasser	—	—	—	—	—	—	—
6. Hexan und Methylalkohol	—	—	—	—	—	—	—
7. Schwefelkohlenstoff u. Methylalkohol	—	—	—	—	—	—	—
8. Resorcin und Benzol	—	—	—	—	—	—	—
9. Methyläthylketon und Wasser	88.0	16.2	85.2	0.37	1.92	0.24	7.2
10. Bernsteinsäurenitril und Wasser	—	—	—	—	—	—	—
11. Anilin und Wasser	99.7	6.6	92.4	0.14	1.90	0.08	13.1
12. Isobutylalkohol und Wasser	—	—	—	—	—	—	—

8. Reduzierte Temperatur 0.80.

1. Phenol und Wasser	—	—	—	—	—	—	—
2. Propionitril und Wasser	35.9	10.4	92.8	0.21	1.92	0.12	13.8
3. Furfurol und Wasser	43.6	8.3	93.4	0.16	1.83	0.09	13.6
4. Acetylaceton und Wasser	—	—	—	—	—	—	—
5. Isobuttersäure und Wasser	—	—	—	—	—	—	—
6. Hexan und Methylalkohol	—	—	—	—	—	—	—
7. Schwefelkohlenstoff u. Methylalkohol	—	—	—	—	—	—	—
8. Resorcin und Benzol	—	—	—	—	—	—	—
9. Methyläthylketon und Wasser	66.8	16.3	87.8	0.37	1.98	0.25	9.1
10. Bernsteinsäurenitril und Wasser	—	—	—	—	—	—	—
11. Anilin und Wasser	77.8	4.8	93.3	0.10	1.94	0.05	15.0
12. Isobutylalkohol und Wasser	—	—	—	—	—	—	—

rungen im Molekularzustand, den viel geringeren Grad der Übereinstimmung, den die Quotienten $\frac{c_1}{c_k}$ zeigen, bewirken. Die beiden letzten Spalten zeigen starke Abweichungen; daraus sieht man, dass bei einer Rechnung nach räumlichen Konzentrationen die Forderungen der Theorie auch nicht erfüllt sind.

Aus den Versuchen ist zu schliessen, dass von einer allgemeinen und strengen Geltung des Gesetzes der thermodynamischen Übereinstimmung bei Lösungen von Flüssigkeiten nicht die Rede sein kann.

Auch bei einheitlichen Stoffen ist man durch eine genauere Untersuchung mehr und mehr zu der Überzeugung gekommen, dass die Theorie der übereinstimmenden Zustände in ihrer Anwendung auf das Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf den Thatsachen nicht genau entspricht. Hat man auch die Fälle, in denen die Abweichungen

am größten waren, durch auf anderen Wegen gefundene Änderungen des Molekularzustandes erklären können, so bleiben doch noch genug Fälle übrig, in denen sich derartige Änderungen nicht haben nachweisen lassen. Ob sich auch in diesen der Satz durch solche Annahmen als streng und allgemein halten lässt, ist noch nicht entschieden.

Bei Lösungen bleibt natürlich ebenfalls noch die Möglichkeit, alle Abweichungen von den Forderungen der Theorie durch eine Änderung des Molekularzustandes zu deuten, da doch eine gewisse Ähnlichkeit im allgemeinen Verlauf der Kurven nicht zu verkennen ist.

VII. Beziehungen zwischen der Löslichkeit im festen und im flüssigen Zustand.

Die Frage, ob der Zustand eines Stoffes von Einfluss auf seine Löslichkeit ist, haben schon Lavoisier¹⁾ und Gay-Lussac²⁾ erörtert; ersterer hat sie bejaht, letzterer verneint.

Alexejew³⁾ war der erste, der das Thema dann wieder aufgenommen und von der experimentellen wie von der theoretischen Seite eingehend behandelt hat. Seine Versuche beweisen, dass im allgemeinen die Löslichkeit im festen Zustand von derjenigen im flüssigen Zustand verschieden ist, wie ja auch auf Grund von thermodynamischen Betrachtungen vorauszusehen ist. Die von ihm beobachteten Thatsachen sind sehr interessant und wichtig, dagegen leidet die theoretische Deutung, die er seinen Beobachtungen giebt, sehr unter den früher so verbreiteten Unklarheiten über gesättigte und übersättigte Lösungen, insbesondere darunter, dass er den Sättigungspunkt als einen ausgezeichneten Punkt der Lösung auffasst und annimmt, eine Lösung enthalte den gelösten Stoff in dem Zustand, in dem sie ihn abscheidet.

Von Alexejew sind die Beziehungen zwischen der Löslichkeit im festen und derjenigen im flüssigen Zustand studiert worden an Phenol, Benzoësäure, *m*-Nitrobenzoësäure und Salicylsäure in Kombination mit Wasser; ferner liegen Versuche über diesen Gegenstand vor von Schreinemakers⁴⁾ an Bernsteinsäurenitril und Wasser, von Roozeboom⁵⁾ an dem Kaliumsalz des Trinitro-*o*-phenylmethylnitramins und Wasser.

Ich habe diesen Untersuchungen noch eine Messung der Löslichkeitsverhältnisse des festen und flüssigen Resorcins in Benzol hinzu-

¹⁾ Oeuvres 1, 306. ²⁾ Compt. rend. 8, 1000 (1839).

³⁾ Wied. Ann. 28, 328 (1886).

⁴⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 23, 417 (1897).

⁵⁾ Recueil des Trav. chim. des Pays-Bas 8, 2 (1889).

gefügt. Die Methode der Bestimmung der Löslichkeit im flüssigen Zustand habe ich bereits ausführlich beschrieben; für das feste Resorcin war die Ausführung ganz ähnlich. Gewogene Mengen beider Substanzen wurden in ein Röhrchen eingeschmolzen, durch Erhitzen das feste Resorcin bis auf einen ganz kleinen Rest gelöst und nun durch Abkühlen die Temperatur aufgesucht, bei der das Kryställchen eben zu wachsen anfang, dann wieder erwärmt bis zu der Temperatur, bei der eben ein Kleinerwerden des Krystalls zu bemerken war. Das Mittel aus diesen beiden Temperaturen wurde als Sättigungstemperatur für die betreffende Konzentration angenommen. Die Genauigkeit, die sich hier mit dieser Methode erreichen lässt, ist bei weitem nicht so gross, wie für die Lösungen von Flüssigkeiten; die beiden Temperaturen liegen immer einige Grade auseinander, doch sind die Bestimmungen zur allgemeinen Orientierung über den Verlauf der Kurve genau genug. Man kann aus einer Lösung nach Belieben eine Abscheidung der flüssigen oder festen Phase hervorrufen, je nachdem man vorher durch Erhitzen die letzten Spuren der Krystalle vollkommen zerstört hat oder nicht.

Zum Vergleich habe ich in der folgenden Tabelle neben den Daten für das feste Resorcin auch diejenigen für das flüssige noch einmal angeführt. Unter c stehen, wie im vorausgehenden, die Konzentrationen, ausgedrückt in Gewichtsprozenten, unter t_α die Sättigungstemperaturen für das feste, unter t_β diejenigen für das flüssige Resorcin.

c	t_α	t_β
3.18	73	—
4.75	77	60.9
6.97	82	71.1
13.97	—	92.1
24.74	—	105.3
37.44	95.5	108.9
48.04	—	108.9
61.70	95.5	104.4
65.76	—	100.3
74.39	—	80.2
77.64	96.5	69.9
83.46	98.5	39.3
90.23	101	—

In Fig. 16 ist $ABCD$ die Löslichkeitskurve des festen Resorcins, während $EBFCG$ die bereits mitgeteilte Kurve des flüssigen Resorcins darstellt.

Einen ganz ähnlichen Verlauf der beiden Löslichkeitskurven fand Alexejew für Phenol, Benzoësäure und m -Nitrobenzoësäure, Schreinemakers für Bernsteinsäurenitril in Kombination mit Wasser.

In allen diesen Fällen hat die Löslichkeitskurve der beiden flüssigen Phasen einen oberen kritischen Punkt. Wir brauchen daher nur für diesen Fall die Beziehungen der beiden Kurven zu einander theoretisch zu erörtern.

Die Löslichkeitskurve des festen Körpers verläuft vollkommen normal bis zum Punkt *B*, in dem sie die Löslichkeitskurve für die Flüssigkeit schneidet, und zwar muss sie steiler sein als letztere¹⁾. Der Punkt *B* ist der Schmelzpunkt des festen Körpers unter dem betreffenden Lösungsmittel, der Quadrupelpunkt, in dem der feste Körper, die beiden flüssigen Phasen und ihr Dampf miteinander im Gleichgewicht stehen. Hier hat die Löslichkeitskurve des festen Körpers einen Knick, da durch Abscheidung der zweiten flüssigen Schicht eine sprunghafte Änderung des Lösungsmittels eingetreten ist. Dieser „Schmelzpunkt

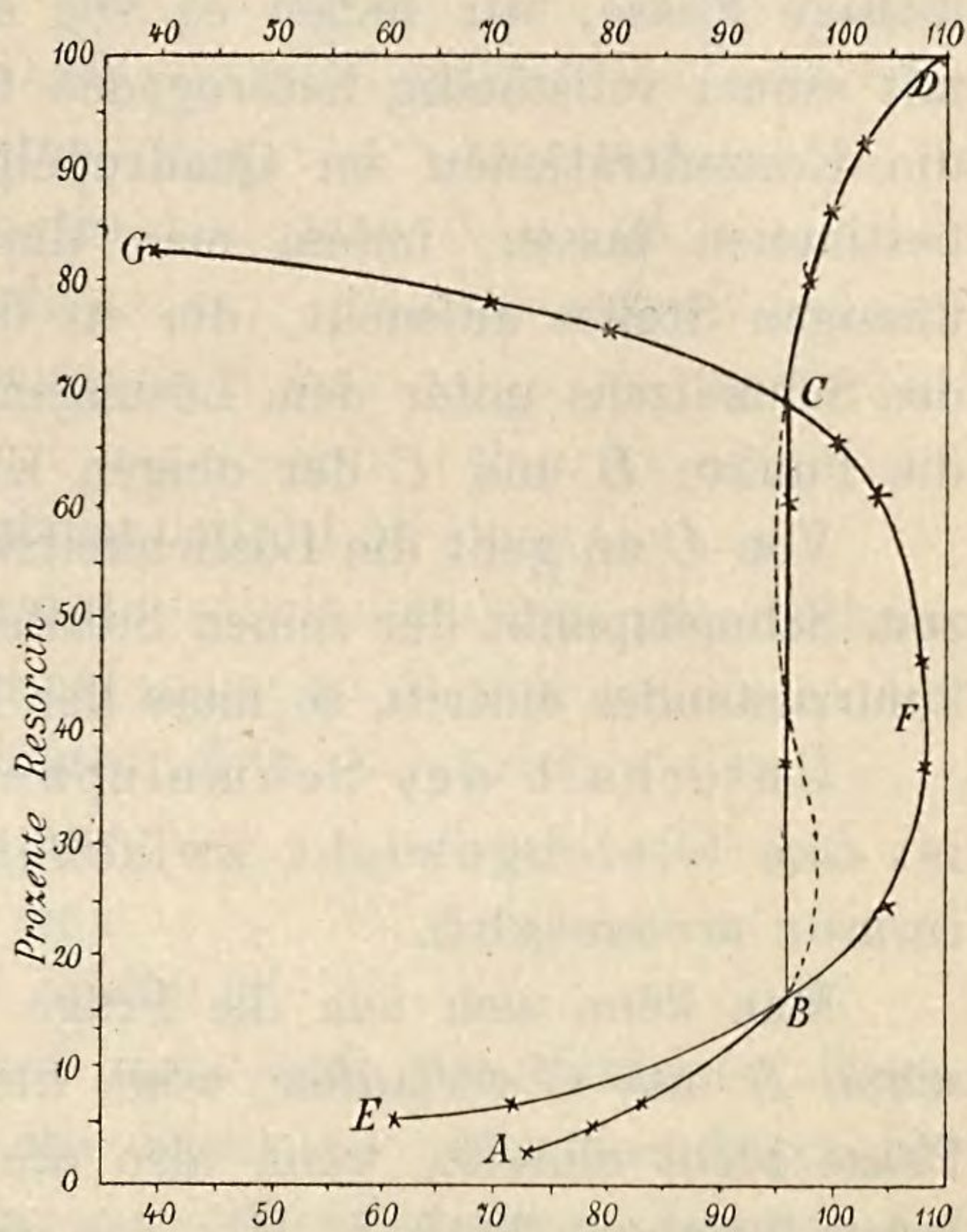


Fig. 16.

des festen Körpers unter dem Lösungsmittel“ kann sehr tief unter dem Schmelzpunkt des reinen Körpers liegen; der Satz, dass ein Stoff bei seinem Schmelzpunkt im festen und im flüssigen Zustand die gleiche Löslichkeit hat, gilt nicht für den Schmelzpunkt der reinen Substanz, sondern für den durch Aufnahme des Lösungsmittels erniedrigten Schmelzpunkt. Der letztere liegt für Resorcin unter Benzol bei 95.5° , während das Resorcin für sich bei 110° schmilzt. — Wenn nun weiter erwärmt wird, so kann sich weder die Konzentration der einzelnen Phasen, noch die Temperatur ändern, solange keine Phase verschwindet, denn das System befindet sich in einem Quadrupelpunkt. Es wird mehr und mehr von dem festen Körper in Lösung gehen, und demnach die Menge derjenigen flüssigen Schicht, welche den festen Körper im Überschuss enthält, auf Kosten der zweiten Schicht und der festen Phase zunehmen. Während also die Konzentration der einzelnen Phasen unverändert bleibt, steigt die Gesamtkonzentration der beiden flüssigen Phasen; um diese handelt es sich aber in unserem Diagramm. Demnach geht die

¹⁾ Vergl. J. Walker, Zeitschr. f. physik. Chemie 5, 193 (1890).

Kurve von *B* an geradlinig vertikal nach oben, bis sie die Löslichkeitskurve der Flüssigkeit im Punkte *C* wieder schneidet. Wir setzen dabei voraus, dass der feste Körper in so grosser Menge vorhanden war, dass dieser Punkt erreicht werden kann. Hier verschwindet die zweite flüssige Phase, wir haben es von *C* an wieder mit drei Phasen, also mit einem vollständig heterogenen Gleichgewicht zu thun. Man findet die Konzentrationen im Quadrupelpunkt, die sich nicht leicht direkt bestimmen lassen, indem man die Punkte der Löslichkeitskurve des flüssigen Stoffes aufsucht, die zu der leicht bestimmbareren Temperatur des Schmelzens unter dem Lösungsmittel gehören. In dieser Weise sind die Punkte *B* und *C* der obigen Kurve ermittelt worden.

Von *C* an geht die Löslichkeitskurve für den festen Stoff weiter bis zum Schmelzpunkt der reinen Substanz; wenn keine Änderung des Molekularzustandes eintritt, so muss der letzte Teil der Kurve geradlinig sein.

Unterhalb des Schmelzpunktes unter dem Lösungsmittel ist das Gleichgewicht zwischen den beiden flüssigen Phasen immer metastabil.

Man kann sich nun die Frage vorlegen: Wie wird die Kurve zwischen *B* und *C* verlaufen, wenn die Abscheidung der zweiten flüssigen Phase nicht eintritt, wenn also die Lösung an dieser übersättigt und daher homogen bleibt? Wie ich erwähnt habe, konnte ich nirgends eine Übersättigung an einer Flüssigkeit beobachten, demnach war es auch nicht möglich, einen Punkt dieses Verbindungsstückes zu finden. Trotzdem kann kein Zweifel sein, dass auch hier metastabile Zustände möglich sind, und daher ist die theoretische Frage nach dem Verlauf dieser Kurve nicht sinnlos. Es ist klar, dass die Kurve nirgends einen Knick haben kann, da mit keiner der beiden Phasen irgendwo eine sprungweise Änderung vor sich geht. Daraus folgt als einfachste und wahrscheinlichste Annahme, dass das kontinuierliche Verbindungsstück zwischen den Punkten *B* und *C* die Form eines *S* hat, wie ich auch in der Figur angedeutet habe.

Es ist noch eine andere Beziehung zwischen den Löslichkeitskurven eines Stoffes im festen und im flüssigen Zustand möglich; es kann nämlich auch der Fall eintreten, dass die beiden Kurven gar keinen gemeinsamen Punkt besitzen. Experimentell sind bisher erst zwei derartige Beispiele studiert worden, nämlich Salicylsäure und Wasser durch Alexejew¹⁾, und das Kaliumsalz des Trinitro-*o*-phenylmethylnitramins und Wasser durch Roozeboom²⁾. Der Verlauf der Kurven in beiden Fällen ist schematisch durch Fig. 17 dargestellt.

¹⁾ l. c.

²⁾ l. c.

Alle Systeme, die zwei flüssige Schichten enthalten, sind hier metastabil, und durch das Einbringen eines Krystalls ist die zweite Schicht unter allen Umständen zum Verschwinden zu bringen. Man kann die beiden Schichten nur erhalten, wenn man die Lösung so weit erwärmt hat, dass die letzte Spur des festen Körpers verschwunden ist. Wenn man nun abkühlt, so scheidet sich der Körper zuerst in flüssiger Form ab, wie ja immer zuerst die metastabile Phase auftritt¹⁾.

Alexejews Beobachtungen sind in dieser Beziehung sehr aufklärend. Er hat gesehen, dass aus einer 50%igen Lösung von Salicylsäure in Wasser sich nur feste Säure abscheidet, wenn die Lösung nur bis etwa 90° erwärmt war. Hatte man sie aber einmal auf eine etwa 10° hö-

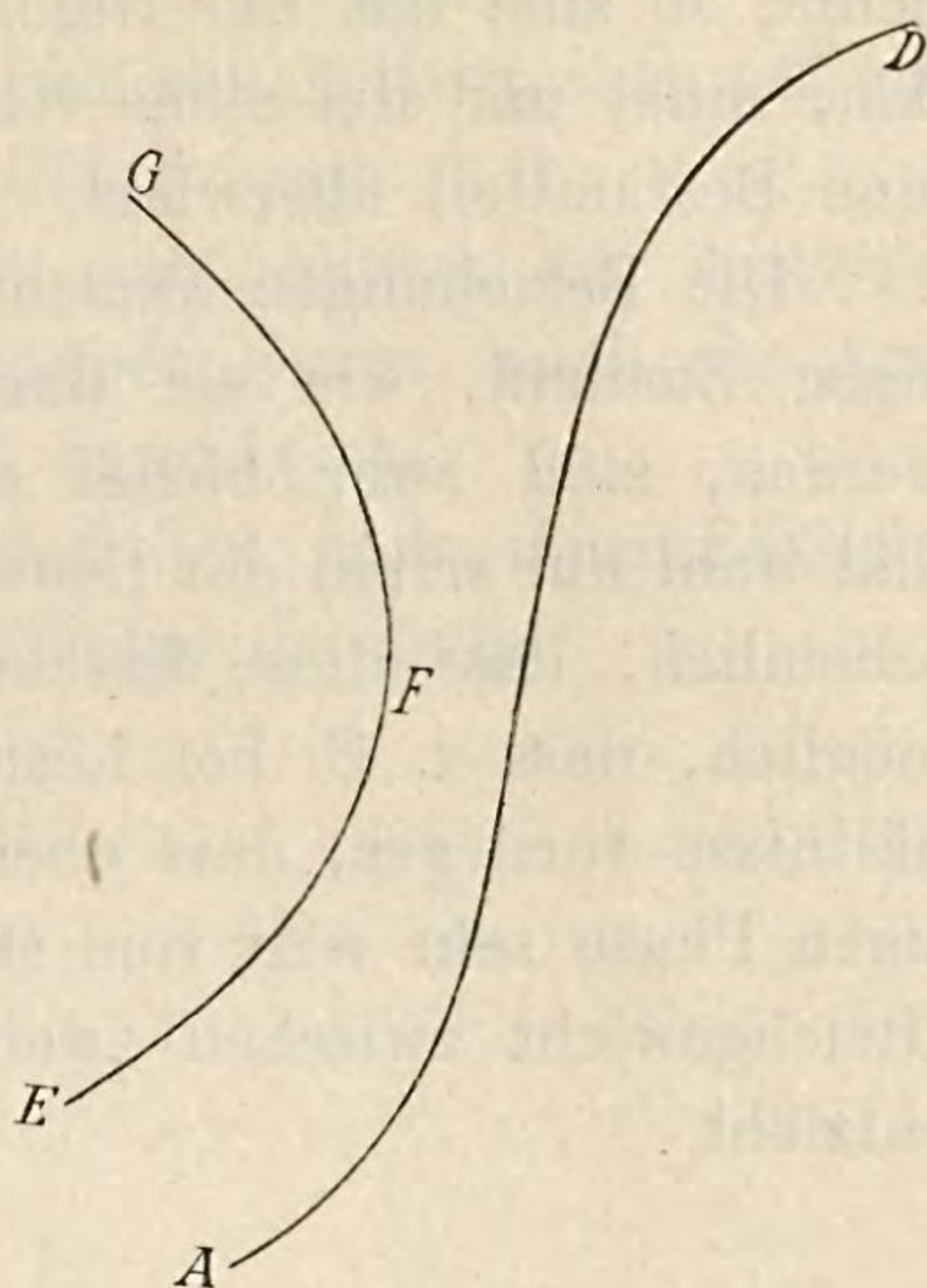


Fig. 17.

here Temperatur gebracht, so schied sich stets die Säure in flüssigem Zustand ab. Alexejew fasst die Sache so auf, dass beim Erwärmen die Lösung der festen Säure in damit isomere Lösung der flüssigen Säure übergegangen war. Es handelt sich offenbar nur darum, ob noch Spuren der festen Säure vorhanden waren oder nicht. Beim Erwärmen auf 100° werden dieselben zerstört; ist dies geschehen, so scheidet sich beim Abkühlen zuerst die metastabile flüssige Phase ab.

In diesem Fall ist ein Schmelzen des festen Körpers unter dem Lösungsmittel nicht möglich.

Die Löslichkeitskurve des festen Körpers wird in ihrem untersten Teil einer Dampfdruckkurve ähnlich sein. Über ihren weiteren Verlauf haben wir dann keine genaueren Anhaltspunkte, nur das eine wissen wir, dass sie von jeder Ordinate nur einmal geschnitten werden kann. Sie wird also hier nicht die S-förmige Gestalt haben können, wie die theoretische Kurve im ersten Fall, in dem sie, wie bei Resorcin und Benzol, die Gleichgewichtskurve für die beiden flüssigen Phasen schneidet. Sie endet dann beim Schmelzpunkt des reinen festen Körpers. Nahe unterhalb desselben wird sie als Kurve für die Gefrierpunktserniedrigung geradlinig verlaufen. Die von Bancroft²⁾ aufgeworfene Frage, wo die Löslichkeitskurve in die Gefrierpunktskurve übergeht, ist gegenstandslos.

¹⁾ Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chemie 22, 306 (1897).

²⁾ Journ. of phys. chem. 1, 141 (1896).

Es sind das nicht zwei verschiedene Kurven; wenn man das obere Ende der Kurve die Gefrierpunktskurve, das untere die Löslichkeitskurve nennt, so sind das nur Bezeichnungen für die nicht scharf abzugrenzenden, einer und derselben Kurve angehörigen Endstücke, in denen der eine Bestandteil überwiegt.

Die Beziehungen zwischen der Löslichkeit im festen und im flüssigen Zustand, wie sie durch Salicylsäure und Wasser repräsentiert werden, sind zwar bisher erst in zwei Beispielen beobachtet worden und wohl nur selten der Beobachtung zugänglich. Trotzdem ist es wahrscheinlich, dass diese Erscheinung sehr häufig ist; es ist sehr leicht möglich, dass z. B. bei Lösungen von Salzen in Wasser ähnliche Verhältnisse vorliegen, dass aber hier das Existenzgebiet der zweiten flüssigen Phase sehr weit vom stabilen Zustand entfernt ist, und daher das Gleichgewicht zwischen zwei flüssigen Schichten sich der Beobachtung entzieht.

VIII. Die Beziehungen zwischen Löslichkeit und chemischer Natur.

Da die Zahl der untersuchten Flüssigkeitspaare nicht sehr gross ist, und ihre Auswahl nicht in der Absicht geschah, den Zusammenhang zwischen Löslichkeit und chemischer Natur zu erforschen, so ist es begreiflich, dass die Ergebnisse über diesen Punkt, die sich dem vorliegenden Versuchsmaterial entnehmen lassen, nicht sehr zahlreich und nicht sehr sicher sind. Ich werde daher nur ganz kurz auf einige Punkte eingehen.

Eine ganz exzeptionelle Stellung nimmt das Wasser ein, in welchem die überwiegende Mehrzahl der übrigen Flüssigkeiten nur zum Teil löslich ist. Dagegen sind die letzteren unter einander zum grössten Teil vollkommen mischbar. Daher kommt es, dass das Wasser den einen Bestandteil der meisten untersuchten Flüssigkeitspaare bildet. Nur über die Löslichkeiten in Wasser liegen einigermaßen ausführliche Versuchsdaten vor, und deshalb soll auch von diesen in erster Linie die Rede sein.

Zunächst ist die schon lang bekannte und oft angeführte Thatsache zu erwähnen, dass die Löslichkeit in einer homologen Reihe mit dem Kohlenstoffgehalt abnimmt. Dabei machen sich aber auch konstitutive Einflüsse geltend; so liegt z. B. die kritische Lösungstemperatur für die Isobuttersäure bei 24.7° , für die normale Buttersäure dagegen erst unter 0° ; ferner sind die Löslichkeitskurven der verschiedenen Butylalkohole wesentlich voneinander verschieden.

Unter den untersuchten Flüssigkeiten sind organische Basen die einzigen, bei deren Lösungen in Wasser eine untere kritische Temperatur beobachtet wurde.

Die Erscheinung des Minimums der Löslichkeit tritt nur auf bei Alkoholen, Ketonen, dem Äther und dem Chloroform.

Alle übrigen Substanzen lieferten die gewöhnliche, der Analogie mit den kritischen Erscheinungen entsprechende Kurve, auch das Anilin, das sich also nicht den übrigen Basen anschliesst.

Wenn man die Haupttypen der Flüssigkeiten nach ihrer Löslichkeit in Wasser ordnet, so kommt man auf folgende Reihe:

Wasser,
niedere Fettsäuren,
niedere Alkohole,
niedere Ketone,
niedere Aldehyde,
Nitrile,
Phenole,
aromatische Aldehyde,
Äther,
Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe,
Schwefelkohlenstoff,
Kohlenwasserstoffe.

Es ist wahrscheinlich, dass man aus dieser Reihe nicht nur das Verhalten der Flüssigkeiten gegen Wasser, sondern auch die Löslichkeitsbeziehungen der einzelnen Glieder unter einander entnehmen kann. Je weiter nämlich in dieser Reihe zwei Substanzen voneinander abstehen, um so weniger lösen sie sich gegenseitig; so ist die Ameisensäure mit Schwefelkohlenstoff, Benzol und Hexan, bei gewöhnlicher Temperatur nicht mischbar, ebenso der Methylalkohol; auch bei Äthylalkohol und Schwefelkohlenstoff tritt unterhalb — 14° eine Trennung in zwei Schichten ein. Dagegen sind sämtliche Alkohole in Äthylalkohol und wahrscheinlich auch sämtliche Säuren in Essigsäure vollkommen löslich. Ferner sind alle Kohlenwasserstoffe mit einander, mit Schwefelkohlenstoff, mit Äther und den Halogenderivaten vollkommen mischbar.

Die Reihe giebt natürlich nur eine rohe qualitative Übersicht. Wollte man versuchen, sie quantitativ zu verwerten so müsste man die Abstände zwischen den einzelnen Gliedern sehr verschieden gross machen; während z. B. das Wasser von den anderen Gliedern weit absteht, ebenso die ersten Glieder der Säure- und der Alkoholreihe von ihren

nächsten Homologen, kommen die Substanzen dieser Reihen einander um so näher, je mehr Kohlenstoff sie enthalten. Die letzten Glieder: Äther, die Halogenderivate, Schwefelkohlenstoff und die Kohlenwasserstoffe müssten einander wieder sehr nahe stehen. Irgend einen Versuch, diese Beziehungen quantitativ auszuführen, mache ich nicht, da die Beobachtungen zu wenig zahlreich sind und auch noch gar nicht klar ist, was man eigentlich vergleichen soll: die Löslichkeiten bei einer bestimmten Temperatur oder die kritische Lösungstemperaturen oder die kritischen Konzentrationen.

Man kann sich nun weiter die Frage vorlegen, nach welcher anderen Eigenschaft man die Substanzen ordnen muss, damit sie in der gleichen Reihenfolge stehen. Man findet, dass dies mit ziemlicher Annäherung für die Dielektrizitätskonstante der Fall ist.

In der folgenden Tabelle sind die Dielektrizitätskonstanten verschiedener Flüssigkeiten nach den Angaben von Drude¹⁾ mitgeteilt:

Wasser	81.7	Acetylaceton	26
Ameisensäure	57	Acetaldehyd	21.1
Essigsäure	6.46	Propylaldehyd	18.5
Isobuttersäure	2.60	Phenol	9
Methylalkohol	32.5	Anilin	7.15
Äthylalkohol	21.7	Furfurol	39.4
Isobutylalkohol	6.1	Äther	4.36
Aceton	20.7	Chloroform	4.95
Methyläthylketon	17.8	Schwefelkohlenstoff	2.64
Diäthylketon	17.0	Benzol	2.26

Auch hier steht wie bei der Reihe der Löslichkeiten ganz vorn das Wasser, dann folgen Ameisensäure und Methylalkohol; in der Mitte stehen in beiden Reihen Ketone, Aldehyde und Phenole, den Schluss bilden Äther, Halogenderivate, Schwefelkohlenstoff und die Kohlenwasserstoffe. Dagegen bilden bedenkliche Ausnahmen die Isobuttersäure und das Furfurol.

Die beiden Reihen sind ungefähr die gleichen, aber von einem genauen Parallelismus kann nicht die Rede sein. Es ist demnach wahrscheinlich, dass zwar ein Zusammenhang zwischen der Löslichkeit zweier Flüssigkeiten und der Differenz ihrer Dielektrizitätskonstanten existiert, dass aber ausser derselben noch andere Faktoren in Frage kommen.

So überraschend anfangs eine Beziehung zwischen Löslichkeit und Dielektrizitätskonstante erscheint, so lässt sie sich doch im Anschluss

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 23, 267 (1897).

an einen von Ph. A. Guye¹⁾ entwickelten Gedankengang begreifen. Dieser Forscher hat gezeigt, dass bei einem einheitlichen Stoff die Dielektrizitätskonstante mittels der Formel von Clausius-Mossotti und der Gleichung von van der Waals mit den kritischen Daten zusammenhängt: Die Grösse, die van der Waals mit b bezeichnet und das Kovolumen nennt, ist nämlich einerseits eine Funktion der Dielektrizitätskonstanten, andererseits proportional dem kritischen Volumen und dem kritischen Koeffizienten, d. h. dem Quotienten aus der kritischen Temperatur und dem kritischen Druck. Die kritische Konzentration eines Gemenges hängt von einer Konstanten b_x ab, die hier an Stelle des b tritt; dies b_x steht aber wieder in Beziehung zu den Werten von b für die einfachen Stoffe²⁾ und also auch zu ihren Dielektrizitätskonstanten.

Ich habe nicht versucht diese Gedanken noch mehr im einzelnen auszuführen oder mathematisch zu formulieren, da doch nur ein annähernder Parallelismus besteht.

IX. Zusammenfassung.

Nach Besprechung der Bedeutung der gegenseitigen Lösungserscheinungen von Flüssigkeiten und des kritischen Lösungspunktes und Anführung der auf diesem Gebiet vorliegenden Untersuchungen wurden die eigenen Versuche mitgeteilt, die sich auf zwölf Flüssigkeitspaare erstreckten.

In 11 Fällen wurde eine kritische Lösungstemperatur gefunden, und in dem einen Fall, in dem sie sich nicht erreichen liess, konnte aus dem Verlauf der Kurve mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit auf die Existenz einer solchen geschlossen werden. In 9 Fällen war eine obere kritische Temperatur vorhanden, d. h. eine Temperatur, oberhalb welcher vollkommene Mischbarkeit eintritt, in 2 eine untere kritische Temperatur, d. h. eine untere Grenze für die Koexistenz der beiden flüssigen Phasen.

In einigen Fällen zeigt die Kurve im unteren Ast ein Minimum und manchmal auch im oberen ein Maximum, wodurch die Vermutung nahegelegt wird, es könnten sämtliche Löslichkeitskurven geschlossen sein.

Eine theoretische Betrachtung ergab im Einklang mit den Versuchen, dass es eine zusammenhängende Löslichkeitskurve giebt. Ferner wurde die bekannte Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten der Lös-

¹⁾ Thèses, p. 105. Paris 1891.

²⁾ H. A. Lorentz, Wied. Ann. 12, 134 (1881). — van der Waals, Zeitschrift f. physik. Chemie 5, 135 (1890).

lichkeit von der Lösungswärme, sowie die Beziehungen zwischen dem osmotischen, bezw. Dampfdruck und der Konzentration für mischbare und teilweise lösliche Flüssigkeitspaare erörtert.

Das Gesetz des geraden Durchmessers, das sich aus der Analogie mit den kritischen Erscheinungen hatte voraussehen lassen, zeigt sich bei allen Löslichkeitskurven mit einer oberen kritischen Lösungstemperatur erfüllt.

Dagegen wurde das Gesetz der übereinstimmenden Zustände in seiner Anwendung auf Lösungen im allgemeinen nicht bestätigt gefunden, und zwar weder, wenn man die Konzentration nach dem Gewicht, noch wenn man sie nach dem Volumen definiert.

Die Untersuchung der Beziehungen zwischen der Löslichkeit im flüssigen und im festen Zustand an der Hand fremder und eigener Messungen ergab, dass hier zwei Fälle zu unterscheiden sind: Entweder schneidet die Löslichkeitskurve für den festen Körper diejenige für den flüssigen Körper oder nicht. Im ersteren Fall kann ein Schmelzen unter dem Lösungsmittel eintreten, im zweiten sind zwei miteinander im Gleichgewicht stehende flüssige Schichten immer metastabil.

Der Einfluss der chemischen Natur auf die Löslichkeit wurde besprochen; dabei ergab es sich als wahrscheinlich, dass ein angenäherter Zusammenhang der gegenseitigen Löslichkeit von Flüssigkeiten mit ihrer Dielektrizitätskonstanten besteht.

Rothmund, Viktor,

Die gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten und der kritische Lösungspunkt

Leipzig 1898

Phys.sp. 578 rd

urn:nbn:de:bvb:12-bsb11882017-4